

# Proyecto Fin de Carrera

Estudio de la integración de un sistema de  
captura de CO<sub>2</sub> en una planta de producción de  
papel

Autora

**Ana Viscor Zárate**

Directora

**Yolanda Lara Doñate**

Ponente

**Luis Miguel Romeo Giménez**

Ingeniería Industrial

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2013



## **ESTUDIO DE LA INTEGRACIÓN DE UN SISTEMA DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub> EN UNA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE PAPEL**

### **Resumen:**

La reacción reversible entre el CaO y el CO<sub>2</sub> se presenta como un proceso prometedor en la captura de CO<sub>2</sub> emitido en centrales termoeléctricas y en plantas industriales. Haciendo uso de un sistema de carbonatación-calcinación se genera una corriente pura de CO<sub>2</sub>, que será comprimida e inyectada en los estratos geológicos. Sin embargo, la adopción de tal sistema de captura supone una importante penalización energética, tanto térmica (necesidad de combustible en el calcinador) como eléctrica (compresión de CO<sub>2</sub> y producción de O<sub>2</sub> para la oxi-combustión).

En el presente proyecto se estudia la utilización de este sistema de captura en una planta productora de papel basada en el proceso de Kraft en el que las fibras de celulosa son liberadas en un proceso de cocción, al disolverlas a altas temperaturas en una solución química de NaOH y Na<sub>2</sub>S (licor blanco).

Con este fin, se realiza un modelo de fábrica de papel, definiendo el consumo y/o producción de energía en cada una de sus etapas y cuantificando las emisiones de CO<sub>2</sub> que en ellas se producen. Se procede entonces al diseño del sistema de captura, capaz de generar una corriente pura de dióxido de carbono a partir de los gases de salida de la fábrica modelada.

Con la intención de minimizar la penalización energética que se deriva del sistema de captura, el Proyecto Fin de Carrera recoge un estudio de la posible integración energética del sistema, de modo que se aproveche el calor excedente en el ciclo de potencia de la planta. Este estudio se realiza haciendo uso de la Tecnología Pinch.

Por último, se da un paso más en la integración de ambos procesos y se propone la unión del horno de cal de la planta con el calcinador del sistema de captura en único reactor químico y el posterior estudio de su integración energética.



# Tabla de contenidos:

Introducción	pág. 1
Capítulo 1. Simulación de una planta productora de papel mediante el proceso de kraft.	pág. 3
1.1. Caldera	pág. 4
1.2. Horno de cal	pág. 7
1.3. Caustificación	pág. 11
1.4. Ciclo de potencia	pág. 12
Capítulo 2. Diseño del sistema de captura de CO <sub>2</sub>	pág. 15
Capítulo 3. Integración energética del sistema de captura	pág. 21
Capítulo 4. Integración del calcinador y el horno de cal	pág. 29
Conclusiones	pág. 35
Bibliografía	pág. 39
Anexo A	pág. 41



# Introducción:

Los informes elaborados por el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC), revelan la necesidad de tomar acciones urgentes frente al cambio climático derivado de las emisiones de gases de efecto invernadero. Según el tercer informe del IPCC[1], existe una clara evidencia de que la mayor parte del calentamiento global observado durante los últimos 50 años es atribuible a la actividad humana y principalmente a la emisión de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ).

Un 40% de estas emisiones tienen su origen en el sector industrial y muy especialmente en las manufacturas primarias: química, petroquímica, del acero, del hierro, cementera y del papel. Se espera que la demanda de bienes manufacturados duplique en el año 2050 los niveles de 2006, y si las emisiones industriales permanecen sin control se prevé que el total de emisiones de  $\text{CO}_2$  aumente hasta un 90% en 2050 respecto a 2007[2]. Una de las tecnologías en desarrollo capaz de reducir considerablemente la emisión a la atmósfera de  $\text{CO}_2$  de origen industrial o en plantas de producción de energía, es la captura y almacenamiento de  $\text{CO}_2$ , CCS "Carbon Capture and Storage [Sequestration]". Esta tecnología hace referencia a la generación de una corriente pura de dióxido de carbono y su posterior compresión e inyección en estratos geológicos.

Según informes de la Agencia Internacional de Energía[3] se producen 354Mt de papel al año. EEUU es el mayor productor mundial con 83.61 Mt anuales. España, por su parte, supone un 1.5% de la producción mundial. Ambos países presentan el mayor índice de producción de  $\text{CO}_2$  por tonelada de papel producido.

La estructura básica de la pulpa de papel es un entramado de fibras de celulosa unidas mediante enlaces de hidrógeno. El proceso de elaboración de la pulpa de papel consiste en separar estas fibras de los componentes no celulósicos, en el caso de la madera, principalmente hemicelulosas, ligninas, extractos y otros compuestos inorgánicos. Al elaborarse la pulpa, los enlaces dentro de la estructura de la madera se rompen mecánica o químicamente, ya sea en medio alcalino (sulfato o kraft) o en medio ácido (sulfito).

El proceso de kraft o de sulfato supone aproximadamente un 80% de la producción mundial. En el pulpeo de kraft las fibras son liberadas en grandes recipientes a presión llamados digestores, al disolverlas a altas temperaturas en una solución química de hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) y sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) conocida como licor blanco. El residuo de la cocción, mezcla del licor blanco, lignina y hemicelulosas se conoce como licor negro. El licor negro es concentrado por evaporación y quemado en la caldera de recuperación para generar vapor de alta presión. Durante la incineración se produce ceniza que contiene carbonato sódico y sulfuro sódico, que se caustifica por agregado de cal apagada para la recuperación del  $\text{NaOH}$ . En la caustificación se obtiene carbonato cálcico, que se transforma en cal viva ( $\text{CaO}$ ) en un horno de cal. El proceso presenta, así, dos fuentes principales de  $\text{CO}_2$ : la combustión y el proceso de calcinación.

Es, precisamente, la reacción reversible entre  $\text{CaO}$  y  $\text{CO}_2$ , un proceso prometedor para la generación de una corriente pura de dióxido de carbono en condiciones de almacenamiento

geológico. Se caracteriza por ser un proceso a alta temperatura, al contrario que otros procesos como el de la tecnología de absorción con aminas, lo que deriva en una gran posibilidad de recuperación energética. De esta manera se puede minimizar la penalización energética que supone la instalación de un sistema de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>.

En el presente proyecto se pretende estudiar el uso de dicho proceso en una fábrica productora de papel que utiliza el ciclo de kraft, y encontrar aquellas configuraciones que al integrar el ciclo de captura minimicen la penalización energética asociada. Los objetivos que se plantean serán desarrollados en cada uno de los capítulos de los que consta el proyecto.

- En el Capítulo 1 se plantea un modelo de fábrica de papel, definiendo el consumo o producción de energía en cada una de sus etapas. El consumo energético de las etapas de obtención y tratamiento de la pulpa de papel ha sido recogido de distintos artículos y tomado como dato; centrando el análisis en el circuito alcalino y el circuito de calcio, caldera de recuperación y horno de cal.

- El Capítulo 2 propone el diseño y la simulación de un proceso de captura de CO<sub>2</sub> basado en ciclos de carbonatación-calcinación con la intención de reducir dichas emisiones.

- En el Capítulo 3 se analiza la posible integración energética del ciclo de captura con la planta mediante un Análisis Pinch, de modo que se minimice la penalización energética asociada a él.

- El Capítulo 4 se plantea la posible unión del horno de cal de la planta y el calcinador del sistema de captura de CO<sub>2</sub> en un único reactor que realice ambas funciones y el posterior estudio de su integración energética en la planta.

Los resultados obtenidos se recogen en las conclusiones comparando las emisiones de CO<sub>2</sub>, la potencia auxiliar requerida y el CaCO<sub>3</sub> de relleno necesario en cada uno de los casos estudiados.

En el Anexo A se recogen los fundamentos y procesos de cálculo que sigue el Análisis Pinch y que no se detallarán en el desarrollo de la memoria.

En lo referente a programas informáticos que se han utilizado para alcanzar tales objetivos, al realizar el análisis Pinch se ha recurrido a un Software para redes de intercambiadores de calor llamado Hint. Para la simulación de los diferentes procesos recogidos se utiliza Engineering Equation Solver (EES).



# Capítulo 1. Simulación de una planta productora de papel mediante el proceso de kraft.

El presente capítulo tiene como objetivo describir la simulación realizada de la planta productora de papel, con la intención de localizar los focos emisores de CO<sub>2</sub> y cuantificar el consumo y la producción energética que en ella se lleva a cabo.

La fábrica presenta un tamaño de producción de 1000 ADT(air dry tonne)/día. La figura 1.1 muestra las diferentes etapas de fabricación en las que se ha subdividido la planta, que se explicarán brevemente a continuación.

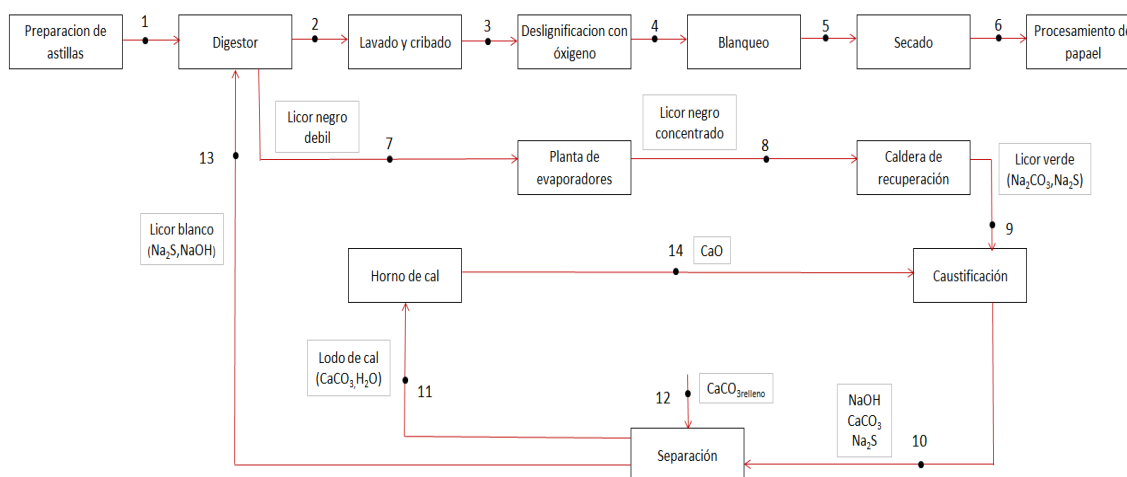


Figura 1.1. Esquema de las diferentes etapas de la planta de papel.

Las astillas que previamente han sido tratadas para eliminar el contenido de aire y pre-impregnadas con licor blanco para asegurar una mayor uniformidad en la cocción entran en el digestor (1). En él, las astillas son literalmente cocidas a alta temperatura y presión, con el licor blanco, una solución acuosa de sulfuro de sodio e hidróxido de sodio, cuya función es liberar las fibras de celulosa (pulpa), rompiendo las uniones de lignina.

A la salida del digestor (2), la pulpa se bombea junto a la suspensión química residual para su depuración (3) y deslignificación con oxígeno. El papel es tratado con este elemento en un contenedor presurizado a temperatura elevada, en un medio alcalino; disminuyendo el contenido en lignina de un 3%-4% a un 1.5%. Se inicia entonces el proceso de blanqueamiento (4). En la simulación se utilizará una planta de blanqueamiento de cuatro etapas ECF (Elemental chlorine free), que utilizando ClO<sub>2</sub> y NaOH llega a alcanzar una blancura estándar de 87-90%[4].

Al finalizar la etapa de blanqueamiento (5), la pulpa se seca en unos pre-secadores por los que circula vapor a altas temperaturas y en una serie de rodillos secadores; hasta lograr una consistencia del 87-92% de la pulpa de papel blanqueada (6), que puede ser comercializada o, bien procesada para la obtención de papel en la misma fábrica.

Por otra parte, la lignina y otros compuestos (hemicelulosas) mezclados con el licor son evacuados del digestor con una concentración en sólidos secos de entre el 14-18% (licor negro débil) (7). A continuación, disminuye su contenido en agua mediante evaporadores de múltiples efectos hasta alcanzar una concentración de 65-75% (8). El licor negro concentrado se quema en una caldera de recuperación para producir energía, mientras que las sustancias químicas se reciclan para ser usadas de nuevo en el proceso de cocción (9). El licor verde obtenido a la salida de la caldera de recuperación es caustificado por medio del agregado de cal (14), produciéndose licor blanco y lodo de cal (10). El licor blanco se reutiliza en el digestor de cocción (13) mientras que el lodo se introduce en un horno de cal (11) para recuperar la cal viva que se inyectará en el proceso de caustificación (14).

Con la intención de localizar los puntos de la planta responsables de las emisiones de CO<sub>2</sub> se ha realizado un modelo, distinguiendo en las distintas etapas los consumos de calor y energía eléctrica, el aprovechamiento energético de la materia orgánica así como el análisis del circuito de calcio y el circuito alcalino.

El consumo energético de las etapas de obtención y tratamiento de la pulpa de papel ha sido recogido de distintos artículos y tomado como dato y se muestran en la tabla 1.1. El análisis se centra en el circuito alcalino y el circuito de calcio, caldera de recuperación y horno de cal.

Elemento	Calor (GJ/Adt)	Energía eléctrica (KWh/Adt)
Preparación astillas <sup>[4]</sup>	0,0	20,0
Cocción <sup>[4]</sup>	1,9	40,0
Lavado y cribado <sup>[4]</sup>	0,0	30,0
Deslignificación con oxígeno <sup>[4]</sup>	0,5	75,0
Blanqueamiento (ECF) <sup>[4-5]</sup>	2,6	100,0
Secado <sup>[4]</sup>	2,6	141,0
Procesamiento de papel <sup>[6]*</sup>	7,5	0,0
Planta de evaporadores <sup>[4]</sup>	3,3	30,0

\*No todas las fabricas de pulpa de papel, y la misma máquina puede además producir distintos tipos de papel o cartón a lo largo del día, mes o año, y por consiguiente diversos consumos energéticos. En este caso se ha utilizado el valor para papel fino corrugado.

*Tabla 1.1. Consumos energéticos de las etapas de tratamiento de la pulpa de papel.*

El resto de etapas de fabricación han sido calculadas. Su proceso de cálculo se describe a continuación.

### 1.1. Caldera:

En la caldera de recuperación se quema la materia orgánica del licor negro concentrado, el vapor de agua producido será utilizado para satisfacer las necesidades energéticas de la planta. Por otro lado, las sustancias químicas se reciclan y se usan de nuevo en el proceso de cocción.

La figura 1.2 muestra los flujos de entrada y salida en la caldera de recuperación.

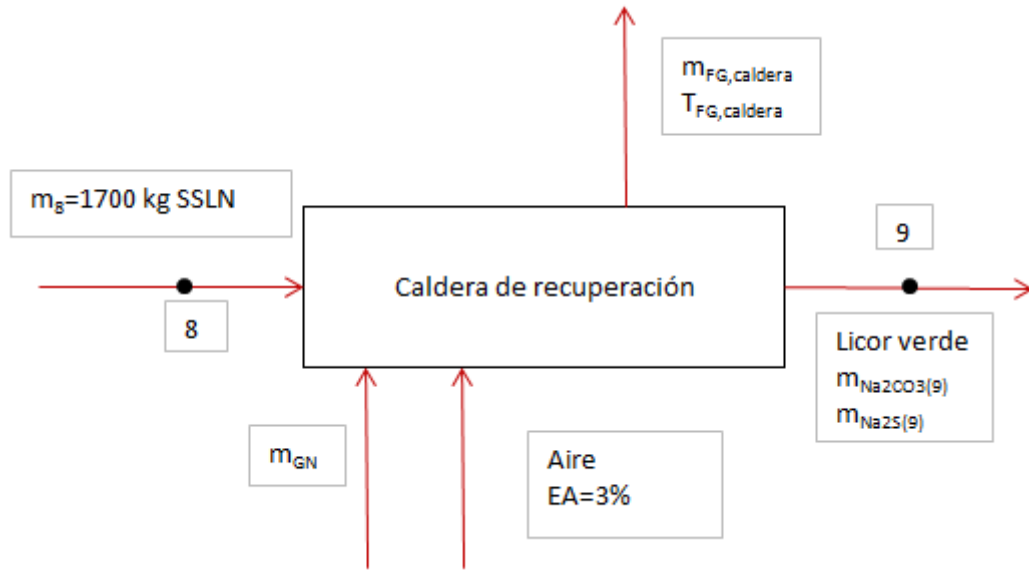


Figura 1.2. Diagrama de la caldera de recuperación.

De las múltiples reacciones que tienen lugar en la caldera de recuperación, sólo las dos principales han sido consideradas en el modelo: la combustión del carbono orgánico disponible (Ec.1.1) y la reducción del sulfato de sodio a sulfuro de sodio (Ec.1.2).



Para el licor negro se ha considerado un poder calorífico superior, medio,  $PC_{LN}=14,15\text{MJ/kg}$  [7], si bien este puede variar considerablemente en función del tipo de madera consumido durante la cocción. Teniendo en cuenta que se producen 1700 kg de sólidos secos de licor negro ( $m_{SSLN}$ ) con un rendimiento de caldera de  $\eta_{caldera}=0.7$  [4], el cálculo de la energía recuperada de licor negro es inmediato (Ec.1.3).

$$E_{disponible\ LN} = \frac{m_{SSLN}}{ADT} * PC_{LN} * \eta_{caldera} \quad (1.3)$$

La energía recuperada no es suficiente para hacer frente a las necesidades energéticas de la planta por lo que será necesaria la utilización de un combustible adicional, en este caso se utiliza gas natural cuya composición y poder calorífico ( $PC_{GN}$ ) se muestra en la tabla 1.2. Se calcula un consumo de gas natural de 89.46 kg/ADt para completar las necesidades energéticas de la planta (Ec.1.4).

$$m_{GN} = \frac{Q_{consumido} + W_{consumido} - E_{disponible\ LN}}{PC_{GN} * \eta_{caldera}} \quad (1.4)$$

	Gas Natural
%C	74,8
%H	25,2
PC(MJ/kg)	50,0

Tabla 1.2 Composición y PC del gas natural utilizado.

El licor negro presenta un contenido en carbono y carbonatos en tanto por ciento en masa igual a %C=35% y %CO<sup>3-</sup>=8%. El carbono orgánico que participa en la combustión se calcula bajo la suposición de que en el licor negro todo el carbono presente es carbono orgánico, a excepción del carbono contenido en los carbonatos (C inorgánico) y el que se consume durante la reducción del Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a Na<sub>2</sub>S. Bajo esta suposición, es posible calcular la cantidad de CO<sub>2</sub> emitido durante la combustión (Ec.1.5 y Ec.1.6).

$$m_{C \text{ orgánico}} = \%C * \frac{m_{LN}}{ADT} - \%CO_3 * \frac{m_{LN}}{ADT} - C_{reducción} \quad (1.5)$$

$$m_{CO_2 \text{ licor negro}} = m_{C \text{ orgánico}} * \frac{PM_{CO_2}}{PM_C} \quad (1.6)$$

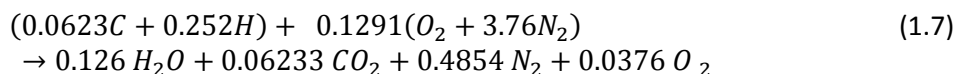
En realidad, la cantidad de sustancias que se queman con el licor negro son muy variadas y dependen del tipo d madera utilizada en el digestor. Para evitar obtener resultados que no se corresponden con la realidad, se tomaron como datos los porcentajes de los gases de escape de una combustión real de licor negro utilizando la cantidad de CO<sub>2</sub> calculado (Ec. 1.6). Se dedujo la emisión de dichos gases para el caso estudiado. La tabla 1.3 muestra la composición de los gases de escape debidos a la combustión del licor negro así como los porcentajes utilizados para su cálculo [8].

	%	Kg/Adt
CO <sub>2,combustión,LN</sub>	13	1683
H <sub>2</sub> O <sub>combustión,LN</sub>	26	3366
N <sub>2 combustión,LN</sub>	58	7509
O <sub>2 combustión,LN</sub>	2	258
Otros* <sub>combustión,LN</sub>	1	129

\*No se tendrán en cuenta de ahora en adelante

Tabla 1.3. Gases de salida debido a la combustión del licor negro.

Por su parte, en la combustión del gas natural se ha supuesto un exceso de aire (EA) del 3%. Se muestra a continuación la ecuación química (Ec.1.7) de la combustión por kilogramo de gas natural.



La tabla 1.4. muestra el caudal de gases producidos por la combustión del gas natural.

	Kg/Adt
CO <sub>2</sub> combustión,GN	245,2
H <sub>2</sub> O <sub>combustión,GN</sub>	202,9
N <sub>2</sub> combustión,GN	1216,0
O <sub>2</sub> combustión,GN	89,6

Tabla 1.4. Gases de salida debido a la combustión del gas natural.

En la reducción de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a Na<sub>2</sub>S se considera un 4,8% en masa de sólidos secos de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en el licor negro[9] y la eficiencia de reducción en la caldera de recuperación es de 99,6 % en moles [10]. Se calculan así el sulfuro de sodio a la salida 44,64kg/ADT (Ec.1.8) y el CO<sub>2</sub> emitido 50,37kg/ADT (Ec.1.9).

$$m_{Na_2S(9)} = \%S \cdot S_{Na_2SO_4} * \frac{m_{LN}}{ADT} * \frac{PM_{Na_2S}}{PM_{Na_2SO_4}} * \eta_{reducción} \quad (1.8)$$

$$m_{CO_2, reducción} = \%S \cdot S_{Na_2SO_4} * \frac{m_{LN}}{ADT} * \frac{PM_{CO_2}}{PM_{Na_2SO_4}} * \eta_{reducción} \quad (1.9)$$

Los gases abandonan la caldera a T<sub>FG</sub>=180°C[8] y su composición final se muestra en la tabla 1.5.

	Kg/Adt
CO <sub>2</sub> ,caldera	1928,0
H <sub>2</sub> O <sub>,caldera</sub>	3569,0
N <sub>2</sub> ,caldera	8725,0
O <sub>2</sub> ,caldera	348,5

Tabla 1.5. Composición de los gases de salida de la caldera.

Inicialmente se pensó en calcular el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a la salida de la caldera (m<sub>Na2CO3(9)</sub>) únicamente con el contenido de carbonatos a la entrada, pero debido a la variedad y complejidad de las reacciones que tienen lugar en el interior de la caldera, se observó que los resultados se alejaban de los datos obtenidos en una fábrica de papel real. Así se propuso un nuevo sistema de cálculo. Para obtener dicha cantidad, se salta directamente al cálculo de los productos de la calcinación (m<sub>CaO(14)</sub>) tomando como dato el consumo energético de un horno de cal en una fábrica real y se asciende desde él en sentido inverso al flujo de materia hasta obtener (m<sub>Na2CO3(9)</sub>).

## 1.2. Horno de cal:

El horno de cal es un reactor químico en el que el lodo de cal (CaCO<sub>3</sub>) es secado, calentado y convertido en CaO. El proceso es conocido como calcinación (Ec.1.10).



La energía necesaria será suministrada por un quemador alimentado con gas natural, con la misma composición que el utilizado en la caldera de recuperación (Tabla 1.2).

Como se ha explicado previamente, se utiliza el consumo energético de un horno de cal en una planta de producción de papel, 1,2 GJ/ADt [4], para obtener el valor de los productos de la calcinación. Para ello se calcula en primer lugar la cantidad de energía necesaria para producir una tonelada de CaO ( $m_{CaO(14)}=1000\text{kg}$ ) (Figura 1.3). Con el ratio calculado ( $r_{CaO}$ ) y el consumo energético la cantidad de cal a la salida de un horno de cal real es inmediata (Ec.1.11).

$$m_{CaOreal} = \frac{E_{\text{horno de cal}}}{r_{CaO}} \quad (1.11)$$

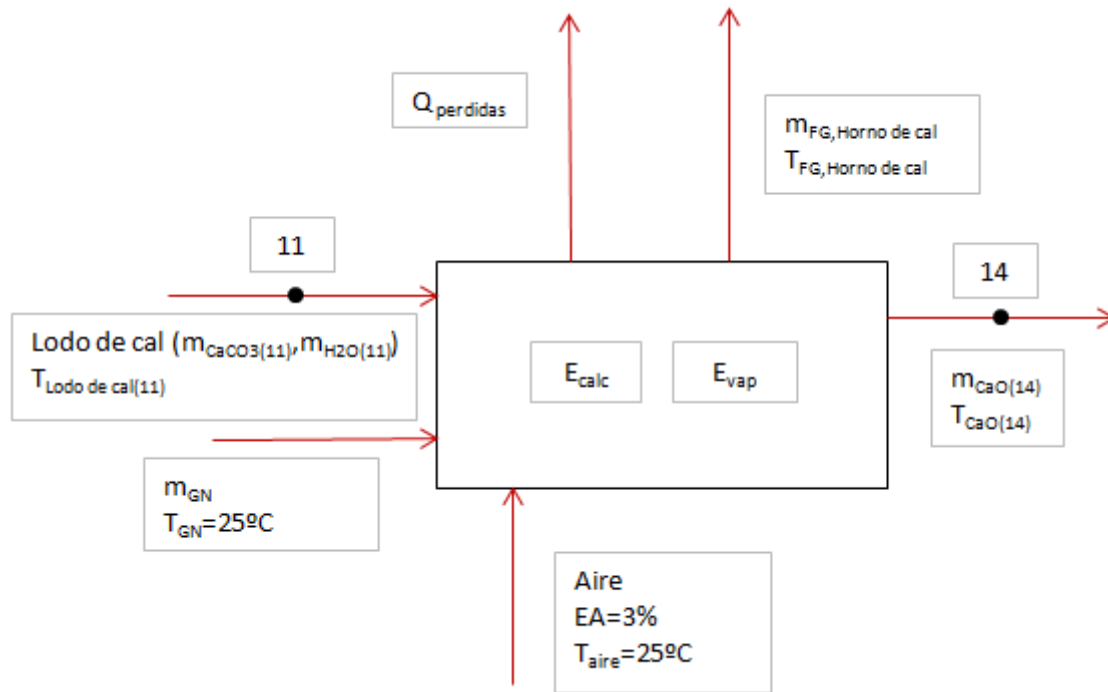


Figura 1.3 .Diagrama horno de cal. Cálculo de la energía necesaria en un horno de cal para producir una tonelada de CaO.

Considerando que el contenido en sólidos secos es del 78% y que todo el carbonato de calcio es calcinado y transformado en CaO. Se obtiene la cantidad y composición del lodo de cal a la entrada (Ec.1.12 y 1.13). Así como el CO<sub>2</sub> producido durante la calcinación (Ec.1.14).

$$m_{CaCO_3(11)} = m_{CaO} * \frac{PM_{CaCO_3}}{PM_{CaO}} \quad (1.12)$$

$$m_{H_2O(11)} = m_{CaCO_3} * \frac{1-s}{s} \quad (1.13)$$

$$m_{CO_2} = m_{CaO} * \frac{PM_{CO_2}}{PM_{CaO}} \quad (1.14)$$

La energía que entra en el horno de cal será utilizada para la evaporación del agua y la calcinación del lodo de cal. Parte de esta energía se perderá con los gases de salida y por radiación y convección a través de la superficie del horno. Para calcular el consumo de gas natural, se plantea el balance de energía en el horno de cal (Ec.1.15).

$$m_{GN} * (PC_{GN} * (1 - Q_{loss})) - m_{GN} * H_{FG} + E_{Lodo\ de\ cal} - E_{CaO} - E_{H_2O(LM)} - E_{CO_2(calc)} = E_{calc} + E_{vap} \quad (1.15)$$

La energía necesaria para la calcinación y la evaporación del agua que contiene el lodo de cal se calculan según Ec.1.16 y Ec.1.17.

$$E_{calc} = \left( \frac{m_{CaCO_3(11)}}{PM_{CaCO_3}} \right) * H_{calc} \quad (1.16)$$

$$E_{vap} = m_{H_2O(11)} * H_{vap} \quad (1.17)$$

donde:  $H_{calc}=178000$  kJ/kmol[11] y  $H_{vap}=2260$  kJ/kg[12].

La energía de las corriente de entrada y salida con respecto a la referencia se ha calculado como una diferencia de entalpías entre la temperatura de trabajo y la temperatura de referencia  $T_{ref}=25^\circ\text{C}$ . En el caso del  $O_2, N_2$  y  $CO_2$  se han obtenido las entalpías utilizando la aproximación de Gas Ideal en EES (Ec.1.18):

$$E_i = m_i * (h_i(T) - h_i(T_{ref})) \quad (1.18)$$

En el caso del agua se ha seleccionado la opción Steam de la base de datos del EES, para el cálculo de la entalpía utilizaremos la presión parcial del agua y  $P_{ref}=100\text{kPa}$  (Ec.1.19).

$$E_i = m_i * (h_i(T, P_p) - h_i(T_{ref}, P_{ref})) \quad (1.19)$$

En el caso de la cal ante las dificultades de encontrar entalpías para distintas temperaturas para  $CaCO_3$ ,  $CaO$  se ha aproximado la energía de dichas corrientes siguiendo la Ec.1.20.

$$E_i = m_i \int_{T_{ref}}^T C_{pi}(T) dT \quad (1.20)$$

La dependencia de  $C_p$  con la temperatura para ambos compuestos se muestra en Ec.1.21 y Ec.1.22.

$$C_{pCaCO_3} = 19.68 + 0.01189T - 307600/T^2 \quad (1.21)$$

$$C_{pCaO} = 10.00 + 0.00484T - 108000/T^2 \quad (1.22)$$

La variable  $H_{FG}$  (Ec.1.23) hace referencia a la energía en los gases de combustión por kg de combustible. La combustión se produce con EA=3%. La masa de gases de salida se corresponderán pues con los reflejados en la tabla 1.4.

$$H_{FG} = m_{H_2O} * (h_{H_2O}(T_{FG}, P_{pH_2O}) - h_{H_2O}(T_{ref}, P_{ref})) + m_{CO_2} * (h_{CO_2}(T_{FG}) - h_{CO_2}(T_{ref})) + m_{O_2} * (h_{O_2}(T_{FG}) - h_{O_2}(T_{ref})) + m_{N_2} (h_{N_2}(T_{FG}) - h_{N_2}(T_{ref})) \quad (1.23)$$

$E_{lodo\ de\ cal}$  (Ec.1.24) incluye tanto la energía presente en el agua como en el carbonato de calcio.

$$E_{lodo\ de\ cal} = m_{H_2O\ (11)} * (h_{H_2O}(T_{LC}, P_{pH_2O}) - h_{H_2O}(T_{ref}, P_{ref})) + m_{CaCO_3(11)} \int_{T_{ref}}^{T_{LC}} C_{pCaCO_3}(T) dT \quad (1.24)$$

Se puede cuantificar así la energía requerida en el horno ( $m_{GN} * PC_{GN}$ ), el ratio  $r_{CaO}$  y finalmente  $m_{CaO_{real}}$ , utilizando las siguientes condiciones[12]:

- Temperatura del lodo de cal a la entrada:  $T_{Lodo\ de\ cal(11)} = 60^\circ C$ .
- Temperatura de los gases de salida:  $T_{FG, Horno\ de\ cal} = 315^\circ C$ .
- Temperatura de la cal viva:  $T_{CaO(14)} = 315^\circ C$ .
- Pérdidas por convección y por radiación en el horno de cal: 12 %.

Se puede cuantificar la energía requerida en el horno de cal ( $m_{GN} * PC_{GN}$ ) introduciendo la energía de las diferentes corrientes en Ec.1.15, el ratio  $r_{CaO}$  y finalmente CaO real con Ec.1.11. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1.6.

$m_{GN} * PC_{GN}$ (GJ/ADT)	9,323
$r_{CaO}$ GJ/TCaO)	9,323
$m_{CaO(14)real}$ (kg/ADT)	128,8

Tabla 1.6. Cálculo del consumo real de CaO en una planta de producción de papel.

Con la cantidad de  $m_{CaO_{real}}$  se repite el procedimiento (ecuaciones 1.8-1.24) bajo las mismas condiciones para obtener el consumo real de gas natural y la cantidad de  $CaCO_3$  en el lodo de cal necesaria para la calcinación (Tabla 1.7), así como la composición de los gases de salida en el horno de cal (Tabla 1.8).

$m_{GN}$ (kg/ADT)	24,02
$m_{CaCO_3(11)}$ (kg/ADT)	229,9

Tabla 1.7. Gas natural y carbonato de calcio necesarios en el horno de cal.



	Kg/Adt
CO <sub>2</sub> , Horno de cal	167,1
H <sub>2</sub> O, Horno de cal	119,3
N <sub>2</sub> , Horno de cal	326,3
O <sub>2</sub> , Horno de cal	2,889

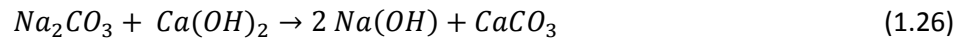
Tabla 1.8. Composición de los gases de salida del horno de cal.

### 1.3. Caustificación:

El licor verde se mezcla con cal viva (14) en un reactor químico a la salida de la caldera de recuperación (9). La cal viva a altas temperaturas tomada directamente del horno de cal, reacciona con el agua presente en el licor formando Ca(OH)<sub>2</sub>, en una reacción exotérmica que se conoce comúnmente como apagado de la cal (Ec.1.25).



Se inicia entonces la caustificación (Ec.1.26):



El diagrama de flujos del reactor químico donde se produce la caustificación se representa en la Figura 1.4.

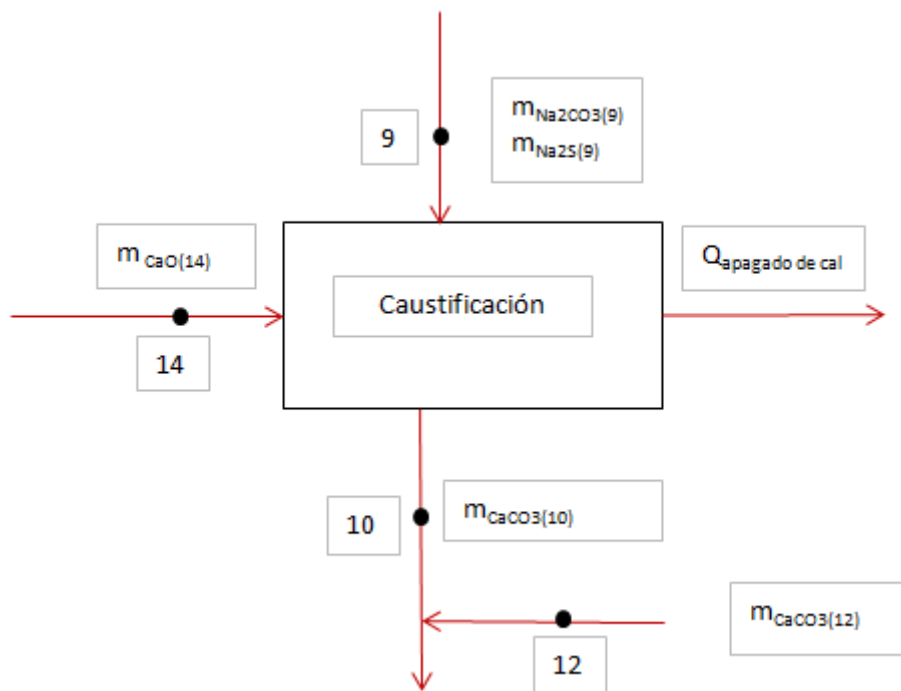


Figura 1.4. Diagrama del reactor químico en el que tiene lugar la caustificación.

Tomando como  $\eta_{\text{caustificación}}=0.965$  y el 1% en exceso de cal[13] que se recomienda habitualmente, se calcula el carbonato sódico a la entrada ( $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3(9)}$ ), que se corresponde con el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a la salida de la caldera de recuperación que se buscaba con Ec.1.27. y la caliza recuperada a la salida ( $m_{\text{CaCO}_3(10)}$ ) con Ec 1.28.

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3(9)} = \frac{m_{\text{CaO}}}{PM_{\text{CaO}}} * \frac{1}{(1 + \% \text{CaO en exceso})} * PM_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \quad (1.27)$$

$$m_{\text{CaCO}_3(10)} = m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} * \frac{PM_{\text{CaCO}_3}}{PM_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} \quad (1.28)$$

Por último, se calcula el  $\text{CaCO}_3$  de relleno necesario como la diferencia entre la caliza que debe entrar en el horno de cal y el que se recupera en el proceso de caustificación (Ec.1.29).

$$m_{\text{CaCO}_3(12)} = m_{\text{CaCO}_3(11)} - m_{\text{CaCO}_3(10)} \quad (1.29)$$

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1.9.

$m_{\text{CaCO}_3(10)}(\text{kg/ADT})$	198,7
$m_{\text{CaCO}_3(12)}(\text{kg/ADT})$	31,2
$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3(9)}(\text{kg/ADT})$	218,3

Tabla 1.9.Resultados de las corrientes calculadas durante la caustificación.

#### 1.4. Ciclo de potencia:

Para la obtención de la energía eléctrica necesaria para el funcionamiento de la fábrica se ha diseñado un ciclo de potencia con tres niveles de presión que utiliza el calor generado en la caldera de recuperación, figura 1.5.

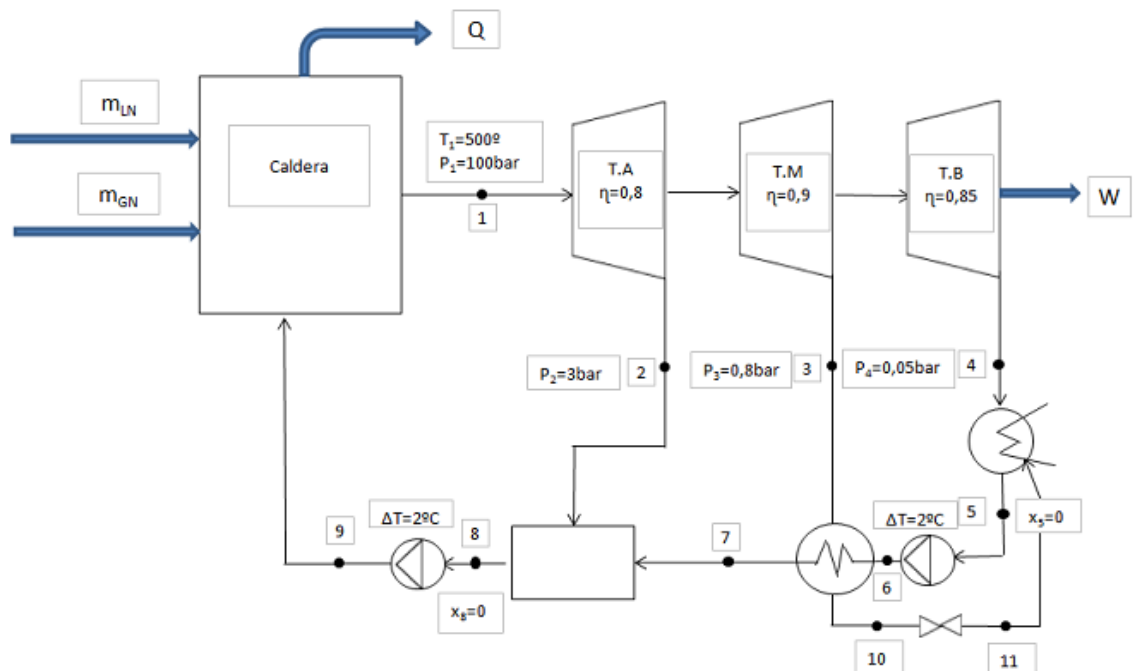


Figura 1.5. Ciclo de potencia de la planta de producción de papel.

El ciclo de vapor consta de una turbina de vapor que presenta tres secciones, turbina de alta presión ( $\eta=0.8$ ), turbina de media presión ( $\eta=0.9$ ) y turbina de baja presión ( $\eta=0.85$ ). El vapor principal entra en la turbina de alta presión a 500°C de temperatura y 100 bar de presión. Tras esta sección el vapor a 3 bar se bifurca en dos ramas, el 90% del vapor se introduce directamente en la turbina de media presión y el otro 10% es enviado a un calentador abierto para calentar el agua de alimentación de la caldera. El vapor se expande en la turbina de media hasta 0.8 bar y a la salida se divide, de nuevo, en dos corrientes. El 90% se introduce en la turbina de baja y el 10% se dirige al calentador cerrado.

En el condensador que se mantiene a una presión de 0.05 bar, el vapor condensado se extrae mediante una de las bombas y se envía al calentador cerrado, del que se purga parte del agua que es inyectada en el condensador. A la salida del calentador abierto una bomba eleva la presión del agua hasta la presión de caldera.

En la simulación del ciclo de vapor se utilizó la aproximación de líquido saturado a la salida del condensador y del intercambiador abierto. Las bombas presentan un  $\Delta T=2^{\circ}\text{C}$  entre la entrada y la salida. Se introdujo como dato la potencia necesaria en la planta. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1.10.

Estado	T(°C)	P(bar)	h(kJ/kg)	m(kg/s)
1	500	100	3374	17,09
2	134,1	3	2726	1,709
3	93,51	0,8	2527	1,538
4	32,88	0,05	2208	13,84
5	32,88	0,05	137,7	15,38
6	34,88	3	146,6	15,38
7	76,65	3	321,1	15,38
8	133,6	3	561,6	17,09
9	135,6	100	576,6	17,09
10	93,51	0,8	779,5	1,538
11	32,88	0,05	779,5	1,538

Tabla 1.10. Definición de los estados del ciclo de potencia en la simulación de la planta.

Las principales características del ciclo se reflejan en la tabla 1.11.

Potencia ciclo (kW)	18167
$\eta_{\text{caldera}}$	0,7

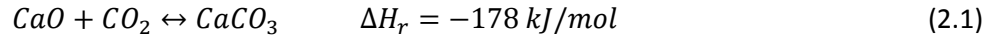
Tabla 1.11. Principales características del ciclo de potencia.

De la simulación de la planta se ha obtenido la cantidad de  $\text{CO}_2$  emitido a la atmosfera, un total de 2096 kg/ADT. Además se ha contabilizado la cantidad de gas natural que se consume en el horno de cal y en la caldera de recuperación como combustible auxiliar, lo que supone un total de 113,48 kg/ADT. En el ciclo de vapor se producen 18,167MW que se dedican íntegramente a autoconsumo y que hacen frente a toda la potencia requerida por la fábrica. Por último, de los resultados obtenidos se

desprende que la planta necesita incorporar 31.2kg/ADT de  $\text{CaCO}_3$  de relleno en el horno de cal, para la producción de cal viva requerida en la caustificación.

## Capítulo 2. Diseño del sistema de captura de CO<sub>2</sub>.

La técnica de captura de CO<sub>2</sub> que se plantea en el presente proyecto permite separar el CO<sub>2</sub> de la corriente de gases de salida de la planta de producción de papel mediante la reacción reversible de carbonatación con CaO y la calcinación del CaCO<sub>3</sub> (Ec.2.1) formado para regenerar el sorbente.



En la figura 2.1 se representa el esquema que se propuso para la integración de dicho sistema en la planta de producción de papel.

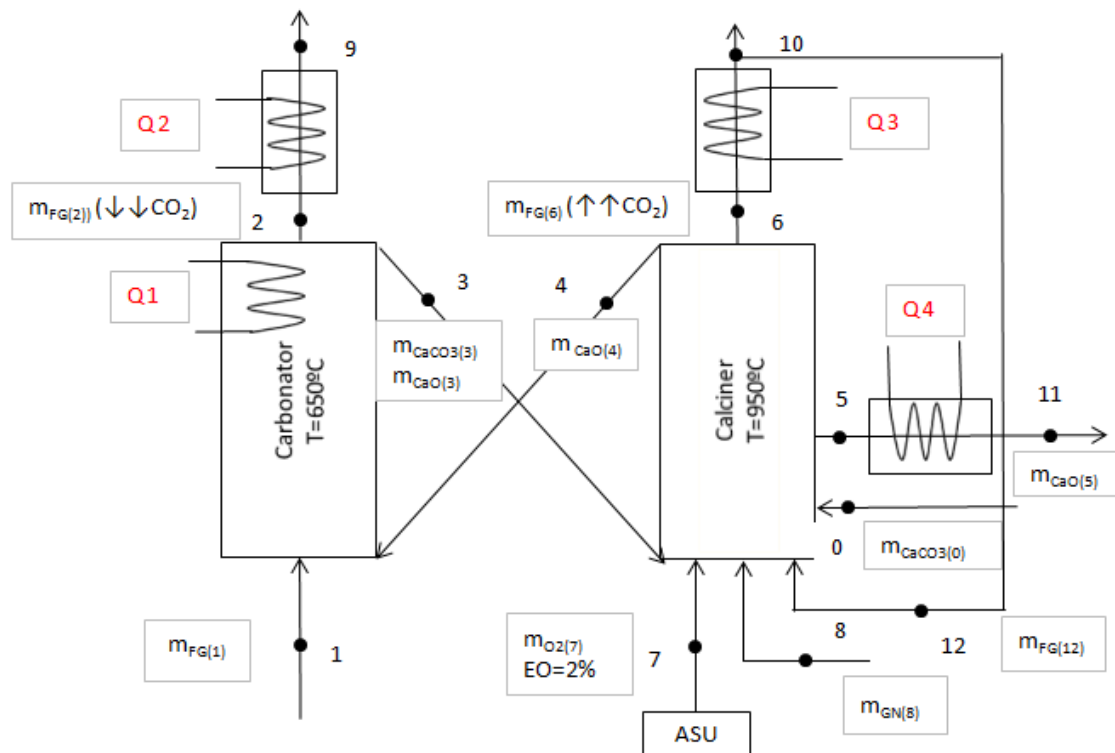


Figura 2.1. Sistema de captura de CO<sub>2</sub>.

Los gases de salida de la planta de papel ( $m_{FG(1)}$ ) son dirigidos hacia la unidad de carbonatación, donde se ponen en contacto con una corriente de sólidos de CaO ( $m_{CaO(4)}$ ). Permitiendo un tiempo de contacto suficiente, estos sólidos reaccionan con el CO<sub>2</sub>, dando lugar al CaCO<sub>3</sub> ( $m_{CaCO3(3)}$ ) y liberando una cantidad importante de energía (Ec.2.1). Para poder utilizar reactores compactos es necesario que las cinéticas de reacción sean rápidas, se requieren para ello, temperaturas elevadas en el carbonatador (superiores a 600°C).

La corriente de CaCO<sub>3</sub> junto con el CaO excedente se introduce en el calcinador donde se invierte la reacción anterior para regenerar el CaO y producir una corriente pura de CO<sub>2</sub> que

será comprimida y transportada. La temperatura necesaria para el proceso de calcinación debe ser superior a 850°C. Además se requiere una cantidad importante de energía para la regeneración. Esta energía se aporta mediante la oxi-combustión de gas natural ( $m_{GN(8)}$ ).

En la oxi-combustión, la combustión se lleva a cabo con oxígeno puro ( $m_{O2(7)}$ ), eliminando previamente el nitrógeno del aire en una planta de separación de aire (ASU). La combustión con oxígeno puro tiene como consecuencia que se alcancen temperaturas de hasta 3500°C, no soportables por los materiales habitualmente utilizados. La temperatura se controla mediante la recirculación de una parte de los gases a la salida del calcinador ( $m_{FG(12)}$ ).

Por otro lado, la capacidad de trabajo del CaO no es infinita, sino que disminuye de forma gradual a medida que se van acumulando los ciclos de carbonatación-calcinación. Así, es necesario incorporar de manera continuada al proceso de captura, una corriente fresca de  $CaCO_3$  ( $m_{CaCO3(0)}$ ) que sustituya al CaO degradado y purgado del ciclo ( $m_{CaO(5)}$ ).

Para realizar el modelo termodinámico del sistema de captura son necesarios una serie de datos[14]:

- Temperatura de trabajo del carbonatador.  $T_{carb} = 950^\circ\text{C}$ .
- Temperatura de trabajo del calcinador.  $T_{calc} = 650^\circ\text{C}$ .
- Eficiencia de captura en el carbonatador.  $\eta_{captura, CO_2} = 90\%$
- Ratio molar  $CaO/CO_2$  en el carbonatador.  $r_{CaO/CO_2} = 4$
- Contenido de  $O_2$  a la salida del calcinador.  $EO = 2\%$
- Purga:  $p = 3.2\%$  del CaO a la salida del calcinador.

Una vez definidas las condiciones bajo las que actuará el sistema de captura, el primer paso será calcular el caudal de gases que entran en el carbonatador. Para ello se plantea el balance de masa (Ec.2.2) y energía (Ec.2.3) de un sistema que tiene como entradas el caudal de gases a la salida de la caldera de recuperación y del horno de cal calculados en el Capítulo 1 (Figura 2.2).

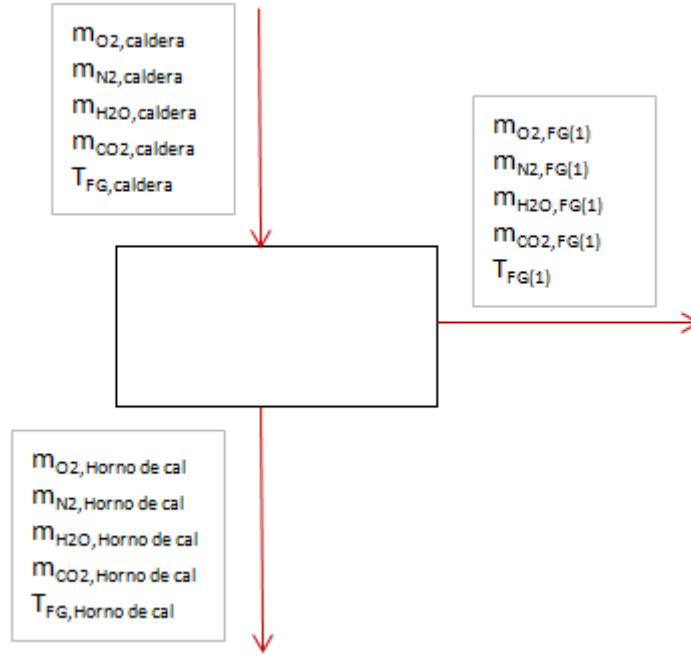


Figura 2.2. Cálculo de la corriente de gases de entrada al carbonatador.

$$m_{i,(1)} = m_{i,caldera} + m_{i,Horno\ de\ cal} \quad i = O_2, N_2, H_2O, CO_2, \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} & \sum m_{i,caldera} * (h(T_{OUT,caldera}) - h(T_{ref})) + \sum m_{i,Horno\ de\ cal} \\ & \quad * (h(T_{OUT,Horno\ de\ cal}) - h(T_{ref})) \\ & = \sum m_{i,(1)} * (h(T_{FG(1)}) - h(T_{ref})) \end{aligned} \quad (2.3)$$

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.1.

$m_{CO_2(1)}$ (kg/ADT)	2096
$m_{H_2O(1)}$ (kg/ADT)	3688
$m_{O_2(1)}$ (kg/ADT)	351,2
$m_{N_2(1)}$ (kg/ADT)	9051
$T_{FG(1)}$ (°C)	184,7

Tabla 2.1. Composición y temperatura de los gases de entrada al carbonatador.

El flujo másico de cada una de las corrientes se realiza atendiendo a los balances de masa correspondientes junto con el balance de energía en el calcinador.

El flujo másico de  $CO_2$  que entra con los gases de combustión de la planta determina el flujo de  $CaO$  que debe entrar en el carbonatador (Ec. 2.4). Se debe tener en cuenta la relación molar requerida de  $CaO$  por mol de  $CO_2$  ( $r_{CaO/CO_2}$ ).

$$m_{CaO(4)} = m_{CO_2(1)} * \frac{PM_{CaO}}{PM_{CO_2}} * r_{CaO/CO_2} \quad (2.4)$$

La cantidad de  $CaCO_3$  que sale del carbonatador  $m_{CaCO_3(3)}$  se calcula a partir del flujo másico de  $CO_2$  que entra y con la eficiencia de captura ( $\eta_{captura,CO_2}$ ). Se considera que la reacción de calcinación es completa y que no hay recirculación de  $CaCO_3$  (Ec. 2.5).

$$m_{CaCO_3(3)} = m_{CO_2(1)} * \eta_{captura} * \frac{PM_{CaCO_3}}{PM_{CO_2}} \quad (2.5)$$

De todo el  $CaO$  que se introduce en el carbonatador ( $m_{CaO(4)}$ ), la cantidad que se consume en la reacción es la cantidad que captura  $CO_2$  ( $\eta_{captura,CO_2}$ ). De este modo, la cantidad de  $CaO$  que sale del carbonatador sin reaccionar ( $m_{CaO(3)}$ ) es el que se recoge de Ec.2.6.

$$m_{CaO(3)} = m_{CaO(4)} - m_{CO_2(1)} * \eta_{captura} * \frac{PM_{CaO}}{PM_{CO_2}} \quad (2.6)$$

La cantidad de  $CO_2$  emitido a la atmosfera, será el que escapa con los gases a la salida del calcinador (Ec.2.7).

$$m_{CO_2(2)} = m_{CO_2(1)} * (1 - \eta_{captura}) \quad (2.7)$$

En el calcinador se libera el  $CO_2$  que había quedado atrapado en el  $CaCO_3$  para ser comprimido y almacenado. Sin embargo se debe tener en cuenta que a la salida del calcinador también se tendrá la corriente de  $CO_2$  procedente de la corriente de  $CaCO_3$  fresco introducido, más el producido en la reacción de oxi-combustión del gas natural (Ec.2.8).

$$m_{CO_2(6)} = (m_{CaCO_3(3)} + m_{CaCO_3(0)}) * \frac{PM_{CaCO_3}}{PM_{CO_2}} + m_{CO_2,oxi-combustión} \quad (2.8)$$

La cantidad de  $CaCO_3$  fresco ( $m_{CaCO_3(0)}$ ), dependerá de la purga de  $CaO$  ( $m_{CaO(5)}$ ) (Ec 2.9). Esta purga se toma como un porcentaje determinado del caudal total de  $CaO$  a la salida (p).

$$m_{CaCO_3(0)} = \frac{m_{CaO(4)}}{(1 - p)} * \frac{PM_{CaCO_3}}{PM_{CaO}} - m_{CaCO_3(3)} \quad (2.9)$$

La caliza fresca se introduce a la temperatura de referencia por lo que no aparecerá en el balance de energía planteado en el calcinador. Se introducen también a la temperatura de referencia el oxígeno para la combustión y el gas natural.

La combustión requerida en el calcinador para regenerar el sorbente se consigue mediante la combustión de gas natural en presencia de oxígeno puro. El  $CO_2$  con el vapor de agua y una pequeña parte de oxígeno que se producen durante la oxi-combustión se van con el  $CO_2$  producido durante la calcinación.



Se utilizará el mismo gas natural que en la planta papelera (Tabla 1.2). El planteamiento es similar al realizado en el horno de cal. El caudal de gas natural necesario se calcula mediante el balance de energía en el calcinador. Conociendo las propiedades del gas natural, el exceso de oxígeno a introducir y el calor necesario ( $E_{calc}$ ) para la calcinación (Ec.2.10), quedan los caudales dependientes del caudal de gas natural a la entrada ( $H_{FG}$ ) y las temperaturas son conocidas, por lo que se calcula la cantidad de gas natural requerida junto con la cantidad de  $O_2$  a introducir (Ec.2.11).

$$E_{calc} = \frac{m_{CaCO_3(0)} + m_{CaCO_3(3)}}{PM_{CaCO_3}} * (-\Delta H_r) \quad (2.10)$$

$$m_{GN} * PC_{GN} - m_{GN} * H_{FG} + E_{CaCO_3(3)} + E_{CaO(3)} + E_{FG(12)} - E_{CaO(5)} - E_{CaO(4)} - E_{CO_2,calc} = E_{calc} \quad (2.11)$$

La energía introducida en cada corriente se calcula siguiendo las ecuaciones 1.18, 1.19 y 1.20.  $E_{FG(12)}$  hace referencia a la recirculación de los gases, que permite controlar la temperatura. Se ha considerado que un 20% de los gases a la salida serán recirculados.

Como consumos auxiliares al sistema se debe considerar la separación de aire criogénica, y el sistema de compresión de  $CO_2$  necesario para su transporte.

Para obtener la producción de  $O_2$  a partir de aire con una pureza del 99% mediante criogenización se requiere una energía eléctrica de unos 280kWh por tonelada de  $O_2$  producida[15]. Para la compresión se considera un consumo eléctrico de 100 kWh por tonelada de  $CO_2$  comprimida.

Los resultados obtenidos en la simulación se muestran en la tabla 2.2.

$m_{GN, \text{ Sistema de captación}}(\text{kg/ADT})$	1202
$m_{CO_2, \text{ emitido a la atmosfera}}(\text{kg/ADT})$	209,6
%reducción $CO_2$ emitido	90
$P_{aux, capt}(\text{MW})$	119,995

Tabla 2.2. Resultados del sistema de captura.

Con el sistema de captura la cantidad de  $CO_2$  emitido a la atmosfera es de 209,6 kg/ADT, lo que supone una reducción del 90%. Sin embargo la penalización energética se refleja en un mayor consumo de gas natural que pasa a ser de 1315,48 kg/ADT y la necesidad de 119,995 MW de potencia auxiliar a incorporar de la red. Además al  $CaCO_3$  de relleno necesario en el horno de cal, se añade ahora el  $CaCO_3$  fresco a incorporar siendo este último de 15394 kg/ADT.



## Capítulo 3. Integración energética del sistema de captura.

Como ha quedado reflejado en el capítulo anterior los sistemas de captura demandan una gran cantidad de energía adicional para poder operar. Suponen un consumo extra de gas natural, y tanto la compresión de CO<sub>2</sub> como la producción de oxígeno puro requieren energía eléctrica que se debe comprar. Por este motivo, es necesario centrar la atención en mecanismos que permitan aprovechar la energía que se desprende del sistema de captura para reducir el consumo energético total del sistema integrado.

Con este fin, se propuso realizar la integración energética del sistema de captura y la planta de producción de papel, identificando la máxima energía recuperable mediante el intercambio de calor a contracorriente entre las corrientes frías y calientes de dichos procesos.

Para ello, se utiliza el método Pinch. Esta técnica, basada en la suposición de una diferencia mínima de temperatura entre corrientes frías y calientes ( $\Delta T_{min}$ ) permite a través de un diseño correcto de la red de intercambiadores de calor minimizar el uso de servicios de calentamiento o refrigeración alcanzando el llamado MER (Minimum Energy Requirement). Se calcula también el Pinch Point, el punto donde las curvas que definen los procesos calientes y fríos se encuentran más próximas, y que se utiliza para determinar la síntesis de redes de intercambio de calor. En este capítulo se muestra el análisis llevado a cabo sin profundizar en la explicación del método. En el Anexo A se muestra con mayor detalle dicha tecnología, describiendo brevemente sus aspectos principales.

Así pues, el primer paso será identificar las corrientes frías y calientes sobre las que se pretende diseñar la red de intercambio de calor. En el sistema de captura se distinguen cuatro flujos energéticos aprovechables que se tratarán como las corrientes calientes del proceso (Figura 2.1).

- Q1. Potencia térmica excedente en el carbonatador, debido a que la reacción es exotérmica. Para calcular dicha energía planteamos el balance de energía en el carbonatador (Ec.3.1., Ec.3.2).

$$E_{FG(1)} + E_{CaO(4)} + E_{carb} = E_{FG(2)} + E_{CaCO_3(3)} + E_{CaO(3)} + Q1 \quad (3.1)$$

$$E_{carb} = \frac{m_{CaCO_3(3)}}{PM_{CaCO_3}} * (-\Delta H_r) \quad (3.2)$$

De nuevo la energía introducida en cada corriente se calcula siguiendo las ecuaciones 1.18, 1.19 y 1.20.

- Q2. Energía de los gases limpios que salen del carbonatador a 650°C y que son emitidos a la atmosfera. Estos gases puede ser enfriados hasta temperaturas que no supongan problemas de condensación, en nuestro caso 150°C [14].

-Q3. Energía de la corriente de CO<sub>2</sub> que es enfriada antes de la recirculación y de ser introducida en el compresor. Se enfriarán hasta la temperatura de condensación del agua 99.63°C.

-Q4. Energía recuperada de enfriar el CaO purgado del ciclo de la temperatura de calcinación hasta 150°C [14].

La energía contenida en dichos flujos será utilizada en el propio sistema de captura para calentar los gases de la planta, ( $m_{FG(1)}$ ), hasta la temperatura de entrada en el carbonatador (C1), y para la producción de electricidad en el ciclo de vapor de la propia planta. Se sustituye así el gas natural utilizado en la caldera para la producción de electricidad por un economizador (C2) que eleva la temperatura del agua a la temperatura de saturación a la presión de caldera (Estado  $h_{19}$ ), un evaporador (C3) que aumenta la entalpía hasta que el título es igual a 1 (Estado  $h_{v9}$ ), y un sobrecalentador (C4) en el que el vapor alcanza  $T_1=500^\circ\text{C}$ . La energía aprovechable del sistema de captura es superior a la energía eléctrica requerida por la planta, el excedente de energía producido en el ciclo de potencia se utilizará para hacer frente a la potencia auxiliar requerida para la compresión del CO<sub>2</sub> y la producción de O<sub>2</sub>. Para incrementar el rendimiento se incluye además una etapa de recalentamiento que no existía en ciclo de potencia inicial (C5). Se define un nuevo estado 2<sub>r</sub> que hará referencia al vapor que antes de entrar en la turbina de media es recalentado aprovechando el calor del sistema de captación de CO<sub>2</sub>. El diagrama del nuevo ciclo de vapor se representa en la Figura 3.1.

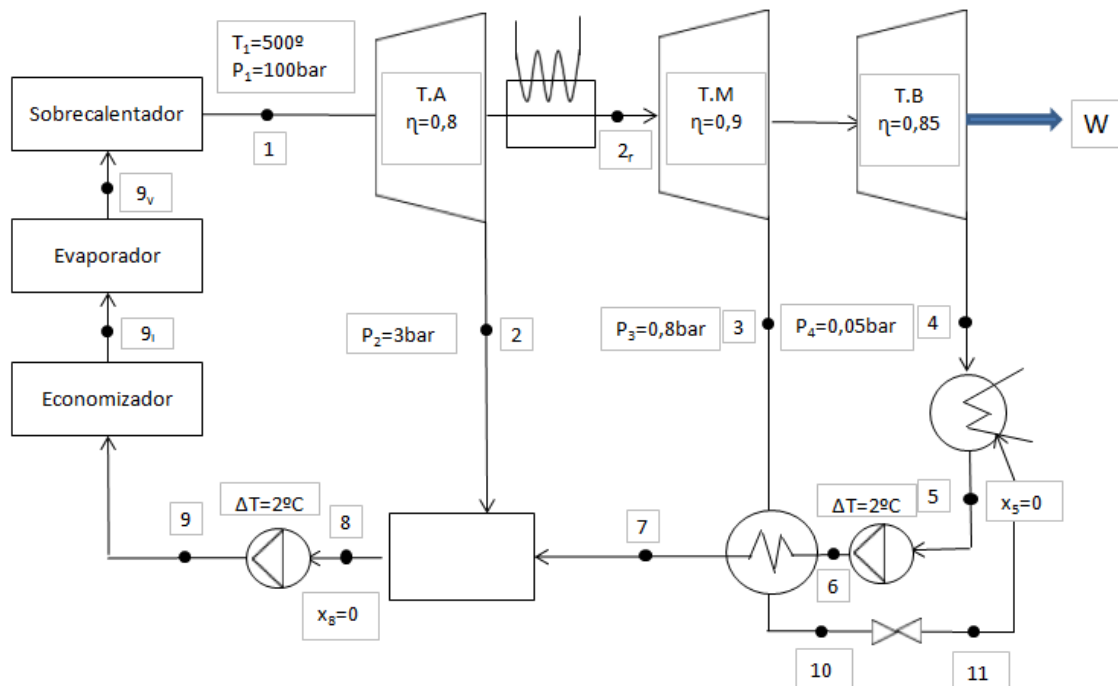


Figura 3.1. Diagrama del nuevo ciclo de potencia.

Una vez identificadas las corrientes de trabajo hay que determinar el cambio de entalpía ( $\Delta H$ ) en cada una de ellas. Al eliminar la masa de gas natural que se consume en la caldera para la producción de electricidad, la composición de los gases de entrada al sistema de captura varía. Para el cálculo de las corrientes calientes (Q) y de la energía necesaria para calentar los gases a la entrada del carbonatador (C1), deberemos recalcular el sistema de captura con la nueva composición. En las tablas 3.1 y 3.2 se muestran la nueva composición de los gases, así como los resultados del nuevo sistema de captura.

$m_{CO_2(1)}$ (kg/ADT)	1972
$m_{H_2O(1)}$ (kg/ADT)	3586
$m_{O_2(1)}$ (kg/ADT)	306,5
$m_{N_2(1)}$ (kg/ADT)	8442
$T_{FG(1)}$ (°C)	185

*Tabla 3.1. Composición de los gases a la entrada del carbonatador sin el consumo de gas natural en la caldera para la producción de energía eléctrica.*

$m_{GN, \text{ Sistema de captación}}$ (kg/ADT)	1132
$m_{CO_2, \text{ emitido a la atmosfera}}$ (kg/ADT)	197,2
%reducción $CO_2$ emitido	90,59
$P_{aux, capt}$ (MW)	112,92

*Tabla 3.2. Resultados del nuevo sistema de captura con la composición de los gases de entrada al carbonatador sin el consumo de gas natural en la caldera para la producción de energía eléctrica.*

Con el nuevo sistema de captura se obtienen los datos de extracción térmica para Q1, Q2, Q3, Q4 y C1. (Tabla 3.3).

Descripción	Tipo	Tipo de calor	$T_{IN}$ (°C)	$T_{OUT}$ (°C)	H (kW)	mcp (kW/K)
Q1	Caliente	Latente	650,00	650,00	-119917	-
Q2	Caliente	Sensible	650,00	150,00	-99446	198,89
Q3	Caliente	Sensible	950,00	99,63	-228534	268,75
Q4	Caliente	Sensible	950,00	150,00	-3163	3,95
C1	Fría	Sensible	185,00	650,00	103581	222,75

*Tabla 3.3. Tabla de extracción térmica para las corrientes calculadas con el nuevo sistema de captura de  $CO_2$ .*

Es posible determinar las mínimas necesidades de servicios de un proceso y la ubicación del Pinch gráficamente a través de la elaboración de curvas compuestas o mediante un enfoque numérico que culmina con la elaboración del diagrama de cascada del que se desprenden estos mismos resultados.

Para determinar el  $\Delta H$  del resto de corrientes frías, se simula un nuevo sistema de potencia, que aproveche al máximo la energía de las corriente calientes calculadas (Tabla 3.3). En el diseño de la red de intercambiadores para el aprovechamiento energético se ha considerado que no se deben incluir fuentes de servicio calientes, dado que lo que se pretende es aprovechar la energía calorífica excedente del sistema de captura, y supondría un consumo extra para la producción de vapor, contrario al objetivo que intentamos alcanzar. Se buscó pues, que la red de intercambiadores solo contara con fuentes de servicio de refrigeración. En la realidad esta refrigeración no será necesaria dado que no todas las corrientes necesitan ser enfriadas hasta las temperaturas seleccionadas.

C2, C3, C4 y C5 dependen del caudal que circula por el ciclo de potencia ( $m_1$ ). Por otro lado, los servicios fríos o calientes de la red dependen del valor de estas corrientes. A fin de encontrar el máximo aprovechamiento energético sin que se incluyan en la red fuentes de servicio calientes, se parte de un ciclo de potencia inicial en el que toda la energía de las corriente calientes excepto la utilizada en C1 era absorbida por  $m_1$ . Con el resultado de C2, C3, C4 y C5 obtenido en la simulación del ciclo de potencia se elabora la cascada de calor de las corrientes calculadas. Si el resultado muestra la necesidad de fuentes calientes esta cantidad de calor se resta de la cantidad de energía que inicialmente absorbía  $m_1$  y se recalcula el sistema de potencia. Si al elaborar la cascada de calor se obtienen únicamente fuentes de servicio frías, la cantidad de refrigeración dividida entre dos se incluye como energía absorbida por  $m_1$ . Siguiendo este procedimiento se simulan ciclos de potencia con su respectiva cascada de calor hasta encontrar el valor de las corrientes que maximizan el aprovechamiento energético sin hacer uso de fuentes de servicio calientes. El resultado final obtenido con las corrientes que definen el proceso se muestra en la tabla 3.4.

Nº de corriente	Corriente	Tipo	Tipo de calor	T <sub>IN</sub> (°C)	T <sub>OUT</sub> (°C)	H (kW)	mcp (kW/K)
1	Q1	Caliente	Latente	650,00	650,00	-119917	-
2	Q2	Caliente	Sensible	650,00	150,00	-99446	198,89
3	Q3	Caliente	Sensible	950,00	99,63	-228534	268,75
4	Q4	Caliente	Sensible	950,00	150,00	-3163	3,95
5	C3	Fría	Latente	311,00	311,00	150394	-
6	C4	Fría	Sensible	311,00	500,00	74156	392,36
7	C1	Fría	Sensible	185,00	650,00	103581	222,75
8	C5	Fría	Sensible	134,10	198,70	13974	216,31
9	C2	Fría	Sensible	135,60	311,00	94840	540,71

Tabla 3.4. Tabla de extracción térmica de las corrientes del proceso.

El diagrama de cascada que se obtiene bajo esta condiciones y seleccionando  $\Delta T_{\min} = 10^\circ\text{C}$ , valor ampliamente usado en industrias química y petroquímicas se muestra en la figura 3.2, donde la temperaturas se muestran en  $^\circ\text{C}$ .

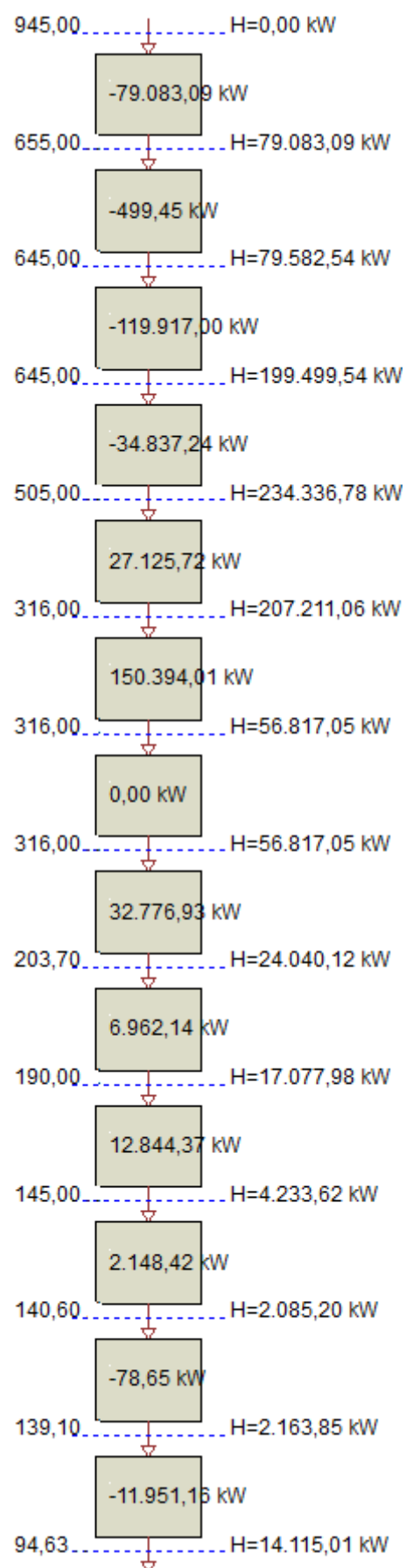


Figura 3.2. Cascada del proceso.

Del diagrama se desprende la necesidad de una fuente de servicio fría equivalente a 14115kW y el Pinch Point,  $T_{pinch} = 945^{\circ}\text{C}$ , de modo que solo se situarán corrientes por debajo del Pinch Point y en ningún caso será posible la transferencia de calor a través de Pinch. El número mínimo de intercambiadores de calor ( $N_{min}$ ) requeridos será igual a 9 (Ec. 3.3).

$$N_{min, MER} = [N_h + N_c + N_u - 1]_{AP} - [N_h + N_c + N_u - 1]_{BP} \quad (3.3)$$

Donde:  $N_h$  = Número de corrientes calientes.

$N_c$  = Número de corrientes frías.

$N_u$  = Número de corrientes de servicio.

AP=Arriba del Pinch

BP= Bajo el Pinch

La red de intercambiadores diseñada se muestra en la figura 3.2 junto con la tabla de intercambiadores (Tabla 3.5.).

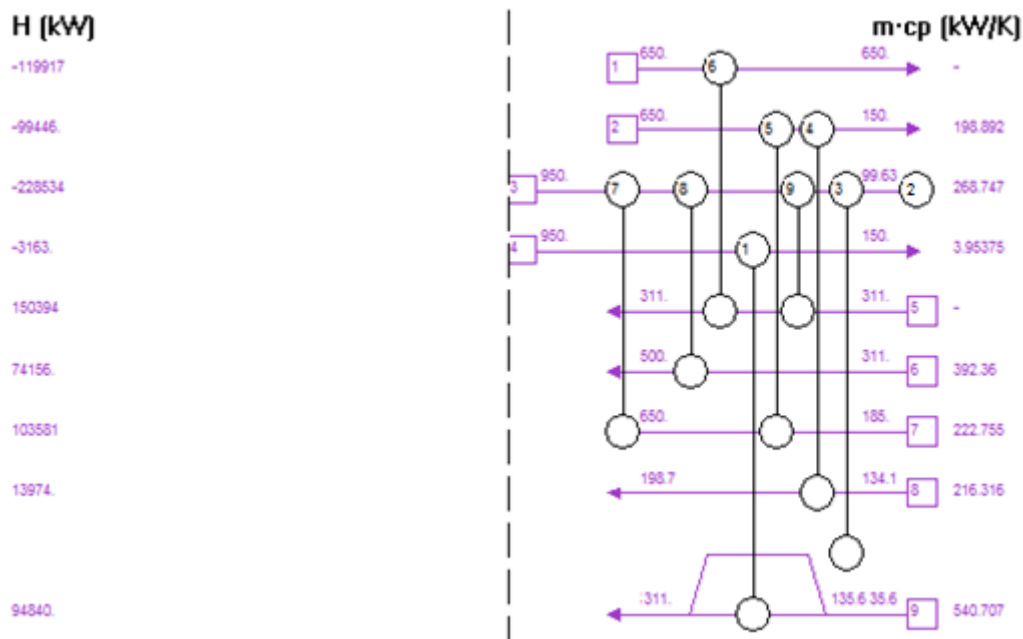


Figura 3.2. Red de intercambiadores para la integración energética del sistema de captura.



Intercambiador	Calor(kW)	Corriente caliente	T <sub>IN</sub> (°C)	T <sub>OUT</sub> (°C)	Corriente fría	T <sub>IN</sub> (°C)	T <sub>OUT</sub> (°C)
1	3163	4	950,00	150,00	9b	135,60	311,00
2	14115	3	152,15	99,63	Utility	-	-
3	91677	3	493,28	152,15	9a	135,60	311,00
4	13974	2	220,26	150,00	8	134,10	198,70
5	85472	2	650,00	220,26	7	185,00	568,70
6	119917	1	650,00	650,00	5	311,00	311,00
7	18109	3	950,00	882,62	7	568,70	650,00
8	74156	3	882,62	606,68	6	311,00	500,00
9	30477	3	606,68	493,28	5	311,00	311,00

*Tabla 3.5. Tabla de los intercambiadores de calor para la integración energética del sistema de captura.*

La corriente del economizador que debe elevar su temperatura de 135,6 a 311 °C, se divide en dos (9a y 9b). La corriente 9b, será calentada por la corriente de purga (int. 1) y 9a utilizando el CO<sub>2</sub> justo antes de su compresión (int. 3). Esta misma corriente de CO<sub>2</sub> calienta íntegramente el vapor en el sobrecalentador (int. 8) y participa en la calefacción en el evaporador (int. 9) junto con el calor desprendido en el carbonatador (int. 6). Previamente, cuando la corriente de CO<sub>2</sub> se encuentra a 950°C, salida del calcinador, habrá de ser utilizada para alcanzar la temperatura objetivo en los gases de entrada al carbonatador (int. 7) previamente calentados por la corriente de gases limpios a la salida del carbonatador (int 5). Finalmente, a la salida del intercambiador número 5 los gases limpios se utilizan para la calefacción en el recalentador (int 4). Int. 2 hace referencia al servicio de refrigeración.

Como se desprende de la tabla en todos los intercambiadores se respeta  $\Delta T_{min}$ . Se han eliminado todas las mallas por lo que se ha conseguido alcanzar el mínimo número de intercambiadores.

Con la integración energética, en el nuevo ciclo de potencia se producen 124, 938MW con los que se hace frente a la necesidad de energía eléctrica en la planta 18,167 MW y prácticamente a la totalidad de la potencia auxiliar para la compresión del CO<sub>2</sub> y la separación del aire, siendo necesario incorporar de la red únicamente 6,149 MW. La tabla 3.6. muestra los estados del nuevo ciclo de potencia.

Estado	T(°C)	P(bar)	h(kJ/kg)	m(kg/s)
1	500	100	3374	114,2
2	134,1	3	2726	11,42
2 <sub>r</sub>	198,7	3	2862	102,8
3	93,51	0,8	2643	10,28
4	32,88	0,05	2307	92,48
5	32,88	0,05	137,7	102,8
6	34,88	3	146,6	102,8
7	76,65	3	321,1	102,8
8	133,6	3	561,6	114,2
9	135,6	100	576,6	114,2
9 <sub>i</sub>	311	100	1407	114,2
9 <sub>v</sub>	311	100	2705	114,2
10	93,51	0,8	779,5	10,28
11	32,88	0,05	779,5	10,28

*Tabla 3.6. Definición de estados ciclo de potencia en la integración energética.*

El consumo de gas natural total también se ve reducido, por la disminución de gas natural consumido en la caldera que pasa a ser de 44.61kg/ADT, y en el calcinador puesto que al disminuir la cantidad de CO<sub>2</sub> emitido en la caldera, se necesitará menos gas natural para la captura. Así, si se compara el consumo total de gas natural en la planta, incluyendo el sistema de captura, se pasa de 1315.48 kg/ADT sin integración energética a 1200.63 kg/ADT con ella. También disminuirá la cantidad de CaCO<sub>3</sub> fresco necesario que se reduce hasta 14490 kg/ADT.

En resumen, con la integración energética se consigue minimizar la penalización energética considerablemente, la energía a incorporar de la red se reduce en un 94,8%. Además disminuye el consumo de gas natural (1200,63 kg/ADT), de CaCO<sub>3</sub> fresco (14490 kg/ADT). Las emisiones de CO<sub>2</sub>, por otro lado alcanzan un porcentaje de reducción del 90,59%.

## Capítulo 4. Integración del calcinador y el horno de cal.

Con la intención de dar un paso más en el proceso de integración del sistema de captura en la planta papelera y conseguir una mayor disminución de las emisiones de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera, se estudió la posible unión del proceso de calcinación en el sistema de captura con la calcinación que se lleva a cabo en el horno de cal para la recuperación del  $\text{CaO}$  utilizado en la caustificación, figura 4.1. Posteriormente se realizó la integración energética del nuevo sistema con la planta. En este capítulo se recopilan los resultados de ambos procesos.

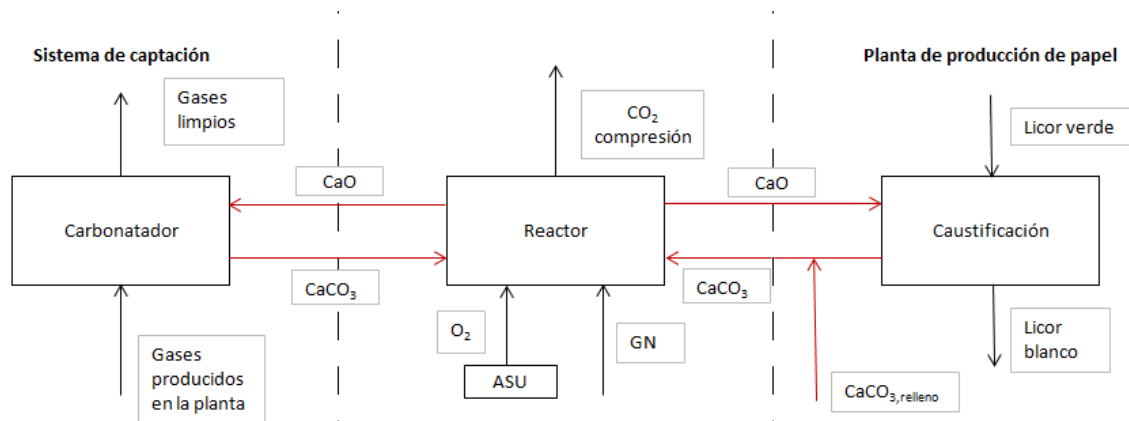


Figura 4.1. Esquema de la integración del calcinador del sistema de captura de  $\text{CO}_2$  con el horno de cal de la planta de producción de papel.

El primer paso será recalcular los gases de entrada al carbonatador, tras eliminar el horno de cal de la planta y descontando el gas natural utilizado en el ciclo de potencia que, como se describió en el capítulo anterior, es sustituido por el calor recuperado en la integración energética. La composición y la temperatura de los gases bajo estas condiciones se muestran en la tabla 4.1.

$m_{\text{CO}_2(1)}$ (kg/ADT)	1805
$m_{\text{H}_2\text{O}(1)}$ (kg/ADT)	3467
$m_{\text{O}_2(1)}$ (kg/ADT)	303
$m_{\text{N}_2(1)}$ (kg/ADT)	8115
$T_{\text{FG}(1)}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	180

Tabla 4.1. Composición de los gases a la entrada del carbonatador sin el horno de cal ni el consumo de gas natural en la caldera para la producción de energía eléctrica.

Utilizando los mismos parámetros para el sistema de captura que en el capítulo 2, con las ecuaciones 2.4, 2.5, 2.6 calculamos las corrientes de entrada y salida en el carbonatador, que se corresponden con las corrientes 2 y 3 del nuevo calcinador (Figura 4.2).



Los resultados de captura obtenidos con el nuevo sistema conjunto se muestran en la tabla 4.2.

$m_{GN, \text{ Sistema de captura}}$ (kg/ADT)	811,5
$m_{CO_2, \text{ emitido a la atmosfera}}$ (kg/ADT)	180,5
%reducción $CO_2$ emitido	91,39
$P_{aux, capt}$ (MW)	89,932

*Tabla 4.2. Resultados del sistema de captura al integrar el horno de cal y el calcinador.*

Con el nuevo sistema se procede al cálculo de la integración energética. Siguiendo el mismo proceso que en el capítulo anterior para el cálculo del MER, se simulan ciclos de potencia con su respectiva cascada de calor hasta encontrar el valor de la corrientes que alcanzan el máximo aprovechamiento energético sin fuentes externas de calefacción. La tabla 4.3 muestra el valor de los flujos que alcanzan tal objetivo.

Nº de corriente	Corriente	Tipo	Tipo de calor	$T_{IN}$ (°C)	$T_{OUT}$ (°C)	H (kW)	mcp (kW/K)
1	Q1	Caliente	Latente	650	650	-109757	-
2	Q2	Caliente	Sensible	650	150	-95828	191,66
3	Q3	Caliente	Sensible	950	99,63	-255054	299,93
4	Q4	Caliente	Sensible	950	150	-2936	3,67
5	C3	Fría	Latente	311	311	157927	-
6	C4	Fría	Sensible	311	500	77870	412,01
7	C1	Fría	Sensible	180	650	100304	213,41
8	C5	Fría	Sensible	134,1	198,7	14674	227,15
9	Q5	Caliente	Sensible	950	315	-1007	1,59
10	C6	Fría	Sensible	25	338,6	1007	3,21
11	C2	Fría	Sensible	135,6	311	99591	567,79

*Tabla 4.3. Tabla de extracción térmica en el proceso de integración del horno de cal y el calcinador del sistema de captura.*

La cascada de calor obtenido bajo estas condiciones y seleccionando un  $\Delta T_{min}=10^{\circ}C$ , revela la necesidad de refrigeración de 13208kW. Figura 4.3, donde la temperaturas se muestran en °C.

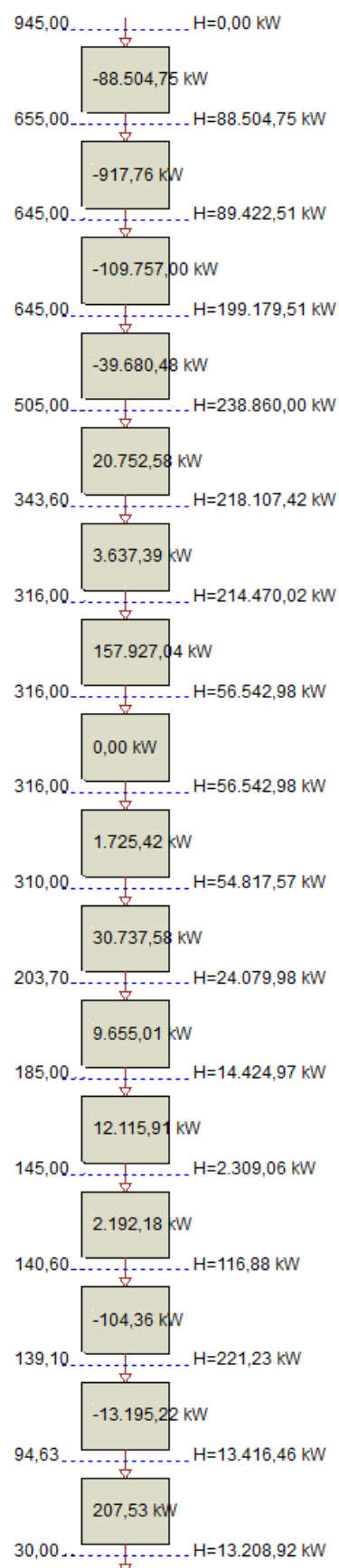


Figura 4.3. Cascada del proceso, en la integración del horno de cal y el calcinador del sistema de captura.

La red de intercambiadores diseñada se muestra en la figura 4.4 junto con la tabla de intercambiadores Tabla 4.4.

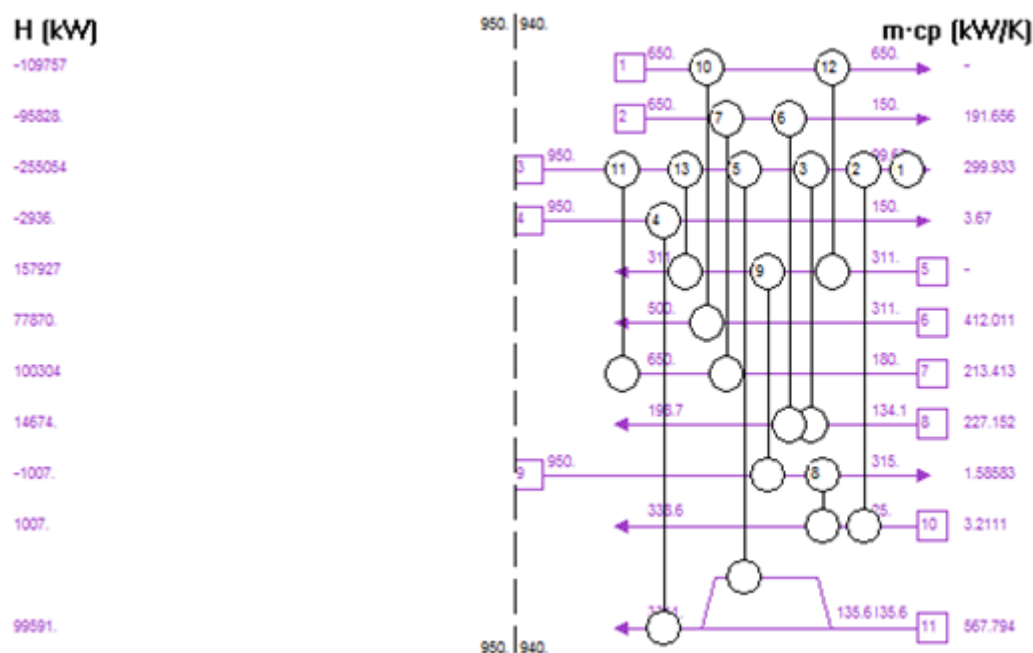


Figura 4.4. Red de intercambiadores en la integración del horno de cal y el calcinador del sistema de captura.

Intercambiador	Calor(kW)	Corriente caliente	T <sub>IN</sub> (°C)	T <sub>OUT</sub> (°C)	Corriente fría	T <sub>IN</sub> (°C)	T <sub>OUT</sub> (°C)
1	13209	3	143,67	99,63	Ut.	-	-
2	352,58	3	144,85	143,67	10	25,00	134,80
3	681,46	3	147,12	144,85	8	134,10	137,10
4	2936	4	950,00	150,00	11b	135,60	311,00
5	96655,06	3	469,37	147,12	11a	135,60	311,00
6	13992,54	2	223,01	150,00	8	137,10	198,70
7	81835,46	2	650,00	223,01	7	180,00	563,46
8	654,42	9	727,67	315,00	10	134,80	338,60
9	352,58	9	950,00	727,67	5	311,00	311,00
10	77870	1	650,00	650,00	6	311,00	500,00
11	18468,54	3	950,00	888,42	7	563,46	650,00
12	31887	1	650,00	650,00	5	311,00	311,00
13	125687,4	3	888,42	469,37	5	311,00	311,00

Tabla 4.4. Intercambiadores de calor en la integración del horno de cal con el calcinador del sistema de captura de CO<sub>2</sub>.

De nuevo la corriente del economizador se divide en dos, el flujo 11b se calienta con la corriente de purga (int 4) y 11a con el flujo de CO<sub>2</sub> a la salida del calcinador (int 5), pero en este caso a temperaturas mayores. El calor de este flujo a temperaturas menores será utilizado en el recalentador y en el precalentamiento del oxígeno para la calcinación. En este caso no se

cumple el mínimo número de intercambiadores calculado según Ec.3.3 y será necesario un intercambiador más. Que todas las corrientes se sitúen por debajo del Pinch, unido al hecho de que sea imposible cumplir la condiciones de diseño bajo el Pinch (Ec. 4.1, 4.2.) hacen que esto no sea posible.

$$n^{\circ} \text{ de corrientes calientes} \geq n^{\circ} \text{ de corrientes frías} \quad (4.1)$$

$$mC_{p,\text{caliente}} \geq mC_{p,\text{frío}} \quad (4.2)$$

A continuación se analizan los resultados obtenidos con la integración de procesos.

En lo referente al nuevo ciclo de potencia, la potencia producida es igual a 131,196 MW, suficiente para hacer frente a la energía de la planta y a la potencia auxiliar requerida y presentando un excedente de potencia equivalente a 23,097 MW para vender. La tabla 4.5. muestra los estados del nuevo ciclo de potencia.

Estado	T(°C)	P(bar)	h(kJ/kg)	m(kg/s)
1	500	100	3374	119,9
2	134,1	3	2726	11,99
2 <sub>r</sub>	198,7	3	2862	102,8
3	93,51	0,8	2643	10,79
4	32,88	0,05	2307	97,11
5	32,88	0,05	137,7	107,9
6	34,88	3	146,6	107,9
7	76,65	3	321,1	107,9
8	133,6	3	561,6	119,9
9	135,6	100	576,6	119,9
9 <sub>i</sub>	311	100	1407	119,9
9 <sub>v</sub>	311	100	2725	119,9
10	93,51	0,8	779,5	10,79
11	32,88	0,05	779,5	10,79

Tabla 4.5. Definición de estados ciclo de potencia en la integración energética.

Por otro lado el consumo de gas natural total del sistema integrado también disminuye, con un valor de 856,11 kg/ADT, respecto al valor obtenido con la integración únicamente energética 1200,63 kg/ADT.

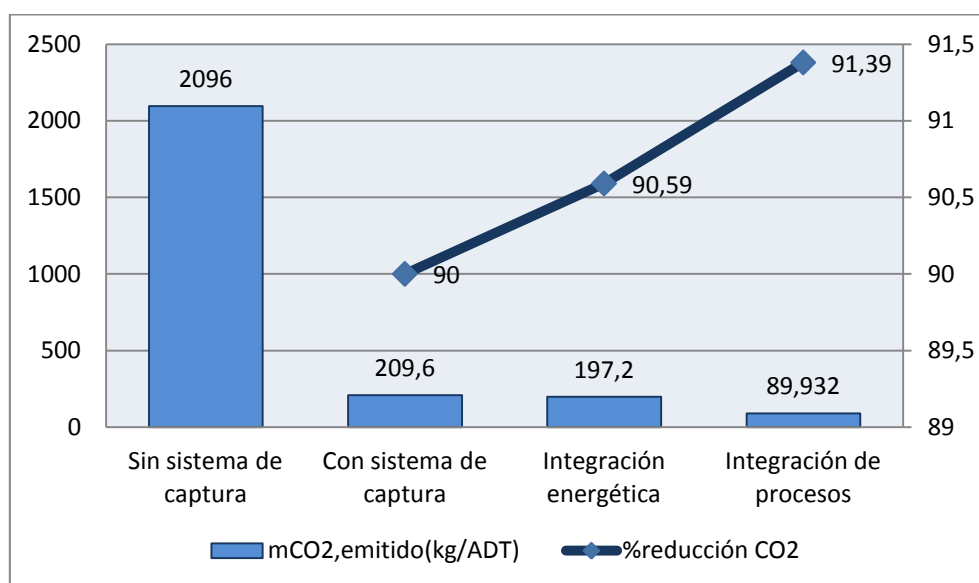
Con la integración del horno de cal y el calcinador en un único reactor químico se logra disminuir las emisiones de CO<sub>2</sub> en un 91,39% y se consigue producir más potencia de la requerida para el autoconsumo, 23,097MW que podrán venderse a la red. Por otro lado, los valores de gas natural y de CaCO<sub>3</sub> fresco necesarios en la planta también disminuyen con respecto a la integración energética, siendo estos 856,11 y 13239 kg/ADT.



## Conclusiones:

En el presente proyecto se fijó como objetivo principal reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> en una planta papelera que utilizara el ciclo de kraft, así como la reducción del consumo energético del sistema integrado, con la intención de reducir la penalización energética que supone la adopción de tal sistema.

En lo referente a la reducción de CO<sub>2</sub> emitido ha quedado demostrado que se trata de una técnica altamente competitiva. Como se observa en la figura C.1 en el caso de la integración del horno de cal de la planta con el calcinador del sistema de captación de CO<sub>2</sub>, las emisiones disminuyen hasta en un 91.39%.



*Figura C.1. Reducción de CO<sub>2</sub> emitido a la atmosfera en los distintos sistemas de captura.*

Por otro lado, si bien la utilización de el sistema de captación requiere un consumo adicional de gas natural (1202 kg/ADT) y la necesidad de una gran cantidad de energía eléctrica para la separación del aire y la compresión de CO<sub>2</sub> ( $P_{aux}=119.955\text{MW}$ ) ha quedado demostrado que se puede reducir considerablemente la penalización energética haciendo uso de una red de intercambiadores eficiente que reduzca al máximo las necesidad de servicios externos. En las figuras C.1 y C.2 se representa el consumo de gas natural y la potencia externa requerida mediante la integración energética y mediante la integración de procesos y posterior integración energética.

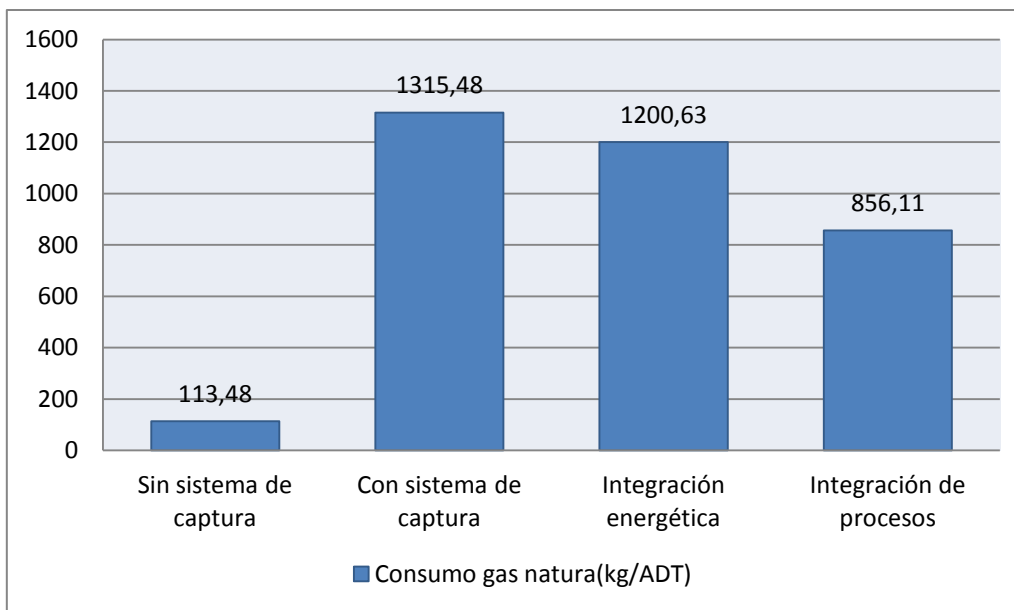


Figura C.1. Consumo total de gas natural en kg/ADt.

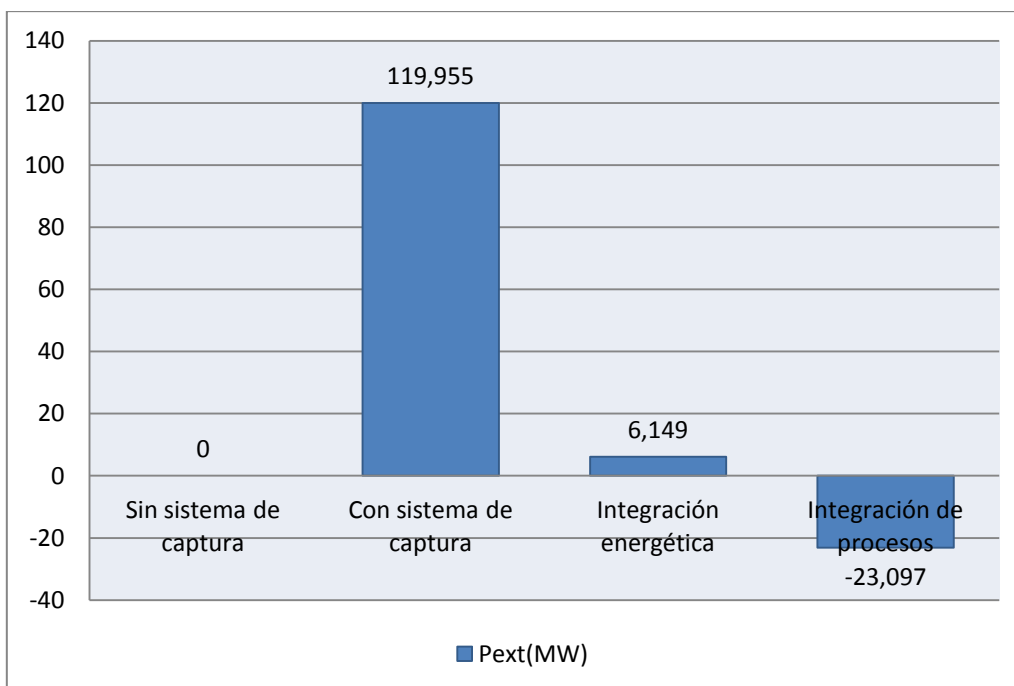
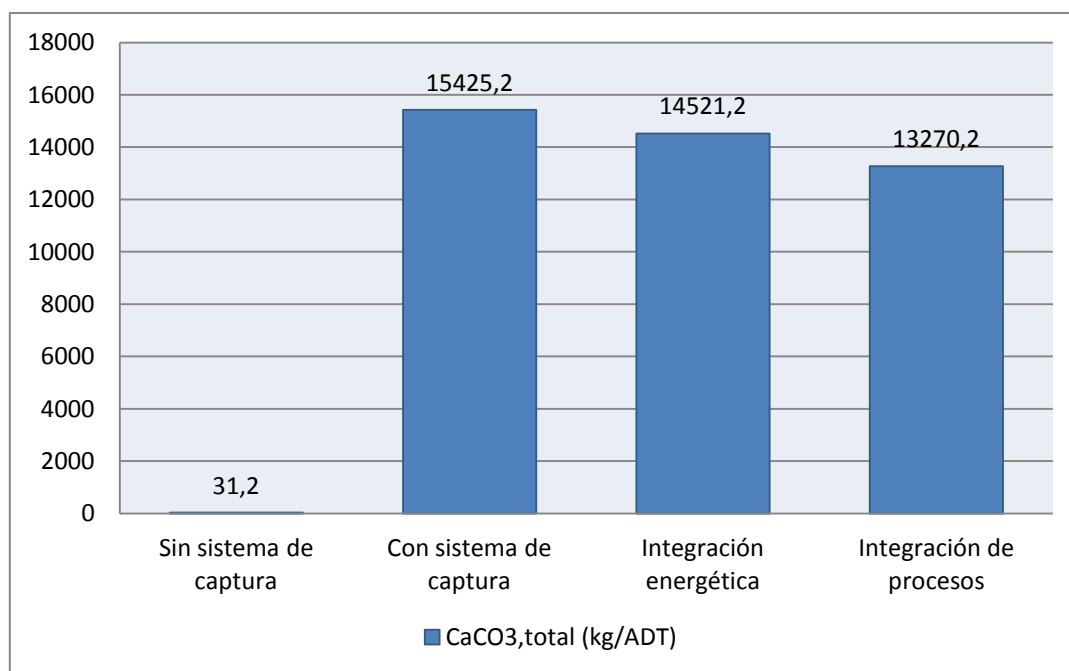


Figura C.2. Potencia auxiliar a incorporar de la red.

Con la integración energética la potencia externa necesaria se reduce en un 94.9 % y con la integración de procesos se consigue producir más energía que la requerida para el autoconsumo, un excedente de 23,097MW que podrá venderse a la red eléctrica, mitigando la penalización que supone el consumo extra de gas natural.

Por último, el  $\text{CaCO}_3$  fresco que necesario para renovar el  $\text{CaO}$  purgado en el calcinador también disminuye con la integración energética (14490kg/ADT) y con la integración de procesos (13239 kg/ADT) con respecto al sistema de captura sin integración (15394kg/ADT), Figura C.3.



*Figura C.3. Consumo total de  $\text{CaCO}_3$  en kg/ADT.*

El Proyecto Fin de Carrera se ha centrado en la integración del sistema de captura desde el punto de vista energético, buscando la disminución del consumo adicional de gas natural y de potencia que supone la adopción de tal sistema. Posibles trabajos futuros podrían desarrollar el estudio de viabilidad y/o económico de las propuestas señaladas y que no se han desarrollado en el presente proyecto por las incertidumbres actuales, al tratarse de una tecnología en fase de desarrollo.

Por otro lado, se ha estudiado la integración del horno de cal de la planta y el calcinador del sistema de captación de  $\text{CO}_2$  en un único sistema integrado, otro posible campo de trabajo sería el estudio de los ciclos de deactivación del  $\text{CaO}$  en el calcinador y su posible utilización en el horno de cal de la planta siendo ambos sistemas independientes.

A lo largo del presente proyecto ha quedado demostrado que la implantación de un sistema de captura de  $\text{CO}_2$  basado en ciclos carbonatación-calcinación, logra reducir la emisiones de la planta hasta en un 91,38% y que con el desarrollo de una red eficiente de intercambiadores se puede generar la potencia necesaria para cubrir la penalización energética para la compresión del  $\text{CO}_2$  y la separación del aire e incluso generar un excedente de potencia, que podrá venderse a la red, minimizando así la penalización energética.



## Bibliografía:

- [1]. J.T.Houghton, D.J.Griggs, M.Noguer, P.J.Van der Linden, D-Xiaosu. *Tercer informe de evaluación. Cambio climático 2001:Base científica. Technical Report, Panel Intergubernamental de Expertos en Cambio Climático.*
- [2]. Agencia Internacional de Energía (IEA). *Energy technology perspectives 2010: scenarios and strategies to 2050.*
- [3]. Agencia Internacional de Energía (IEA),Head of Communication and Information Office. *Tracking Industrial Energy Efficiency and CO2 Emissions.* 2007.
- [4]. D.W. Francis, M.T.Towers,T.C.Broene. Pulp and Paper research Institute of Canada, *Energy cost Reduction in the pulp and Paper Industry-An Energy Benchmarking Perspective .* 2002.
- [5]. E.J. Bechberger, *Reduction of Salt Cake and Production of Caustic from a Chlorine Dioxide Generator in CPPA Conference.* 1992.
- [6]. Ecofys. Fruhofer Institute for System and Innovation Research, *Methodology for the free allocation of emissions allowances in the EU.Sector Report for the pulp and paper industry.* 2009.
- [7]. D.Gavrilescu. *Energy from biomass in pulp and paper mills* Environmental Engineering and Management Journal.2008.
- [8]. M.Martikka,N.Cabrera. *Environmental Technology in the Pulp and Paper Industry.*2011.
- [9]. [http://www.knowpulp.com/english/demo/english/pulping/cooking/1\\_process/1\\_principle/frame.htm](http://www.knowpulp.com/english/demo/english/pulping/cooking/1_process/1_principle/frame.htm).
- [10]. New Zeland Institute of Chemistry, The Forestry Industry. *The Pulp and Paper Industry.*
- [11]. J.Blamey, E.J.Anthony., J. Wang, P.S. Fennell, *The calcium looping cycle for large-scale CO2 capture.* 2009.
- [12]. R. Wadsborn, N.Berglin,B.Carlsson. *Mass and energy balances over the lime kiln in a kraft pulp mill.* 2009.
- [13]. Y.Chandra. School of Chemical & Biomolecular Engineering.Georgia Institute of Technology.*Alkaline pulping: Deadload reductionstudies in chemical recovery system.* 2004,.
- [14]. L. M.Romeo, D.Catalina, P. Lisbona, Y. Lara, A. Martínez, Circe. *Reduction of greenhouse gas emissions by integration pf cement plants, power plants and CO2 capture systems.* 2011.

- [15]. J.M.Escosa. *Reducción de emisiones de CO<sub>2</sub> en centrales térmicas de carbón pulverizado. Análisis de la integración de turbina de gas para repotenciación y ciclo de captura de CaO-CaCO<sub>3</sub>*. Marzo. 2008.
- [16]. M.Velázquez, *Análisis Pinch de redes.Introducción de la Integración de Procesos para el Control Ambiental en la Currícula de Ingeniería*. 2005.

## Anexo A:

Con la intención de facilitar la comprensión del Análisis Pinch en el caso de no conocer esta metodología de trabajo sin necesidad de tener que recurrir a la gran cantidad de bibliografía al respecto, se decidió explicar de manera breve y sencilla esta tecnología de diseño de redes de intercambio.

La "Tecnología Pinch" fue introducida por Linhoff y Vredveld como un nuevo método termodinámico que garantizará el mínimo consumo energético de servicios externos en el diseño de redes de intercambiadores. El término "Análisis Pinch" se refiere normalmente a la aplicación de las herramientas y algoritmos de la Tecnología Pinch para el estudio de procesos industriales.

El Análisis Pinch es utilizado para identificar el mínimo requerimiento de energía externa (MER) y la red que con el mínimo número de intercambiadores se puede cumplir este objetivo (HEN).

El primer paso en el Análisis Pinch es la identificación de corrientes frías, calientes y de servicio (*utilities*).

- Corrientes calientes: Son aquellas que deben ser enfriadas o están disponibles para ser enfriadas. ( $T_{OUT} \geq T_{IN}$ )

- Corrientes frías: Son aquellas que deben ser calentadas. ( $T_{OUT} \leq T_{IN}$ )

- Corrientes de servicio: Son usadas para calentar o enfriar corrientes de proceso, cuando la transferencia de calor entre corrientes no es práctica o económica. Diferentes servicios calientes (vapor, agua caliente, gases...) y servicios fríos (agua de refrigeración, aire, refrigerantes...) podrán ser utilizados en la industria.

Una vez han sido identificadas las corrientes se deben extraer para cada corriente los siguientes datos de extracción térmica:

- Temperatura de suministro: Temperatura a la que la corriente está disponible.
- Temperatura objetivo: Temperatura a la que debe alcanzar la corriente analizada.
- Capacidad calorífica del flujo ( $mC_p$ ): Producto del flujo másico por el calor específico.
- Cambio de entalpía (H) asociada a la corriente:  $H = mC_p * (T_{OUT} - T_{IN})$

El siguiente paso será la selección de un  $\Delta T_{min}$ . El diseño de cualquier equipo de transferencia de calor debe cumplir siempre la Segunda Ley de la Termodinámica que prohíbe cualquier cruce de temperaturas entre corriente fría y caliente. Es decir, debe permitirse la fuerza mínima de transferencia de calor.

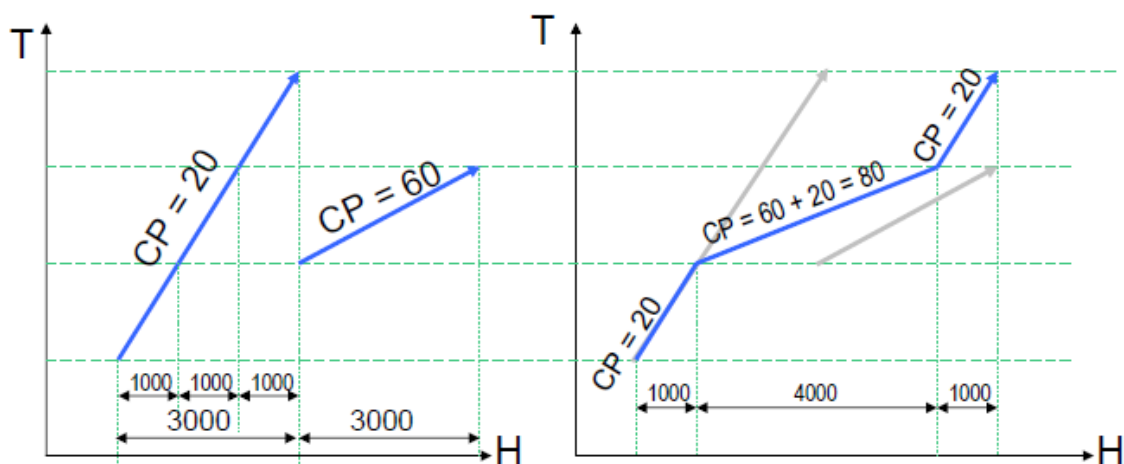
Así, la temperatura de la corriente caliente y fría en cualquier punto del intercambiador debe tener siempre una mínima diferencia de temperatura ( $\Delta T_{min}$ ). Para un valor de carga de calor (Q) determinado, la selección de un  $\Delta T_{min}$  tendrá implicaciones sobre el coste de capital de la instalación y de energía. Al disminuir  $\Delta T_{min}$  se reduce la necesidad de

energía procedente de servicios externos pero aumenta la superficie necesaria en el intercambiador.

Con  $\Delta T_{\min}$  debidamente seleccionado podemos proceder al cálculo de los servicios mínimos necesarios, lo que puede resolverse gráficamente (curvas compuestas) o analíticamente (diagrama en cascada).

Las curvas compuestas consisten en los perfiles de temperatura (T)- entalpía(H) del calor disponible en el proceso (Curva Caliente Compuesta) y la demanda de calor del proceso (Curva Fría Compuesta) en una misma representación gráfica.

En general, en el diagrama se representa cualquier corriente con un valor de capacidad calorífica ( $C_p$ ) constante por una línea recta que va desde la temperatura de suministro hasta la temperatura objetivo de la corriente. Cuando existen varias corrientes frías o calientes en el mismo intervalo de temperaturas, la pendiente de la recta será el inverso del sumatorio de las capacidades caloríficas. La figura A.1 ilustra la elaboración de una curva compuesta de calor.



A.1. Elaboración de una curva compuesta[16].

A través de la representación combinada de la curva compuesta fría y la curva compuesta caliente, se puede predecir la mínima energía requerida (servicios fríos y calientes).

Las curvas compuestas se aproximan cada vez más hasta que el punto que marca la mínima diferencia vertical entre curvas frías y calientes se corresponde con  $\Delta T_{\min}$  seleccionado. Para cada  $\Delta T_{\min}$  la superposición de las curvas compuestas muestra la cantidad máxima de calor que puede recuperarse dentro del proceso (zona superpuesta) y la cantidad mínima de calentamiento o refrigeración que deben suministrar los servicios auxiliares (zona no superpuesta), ver figura A.2.



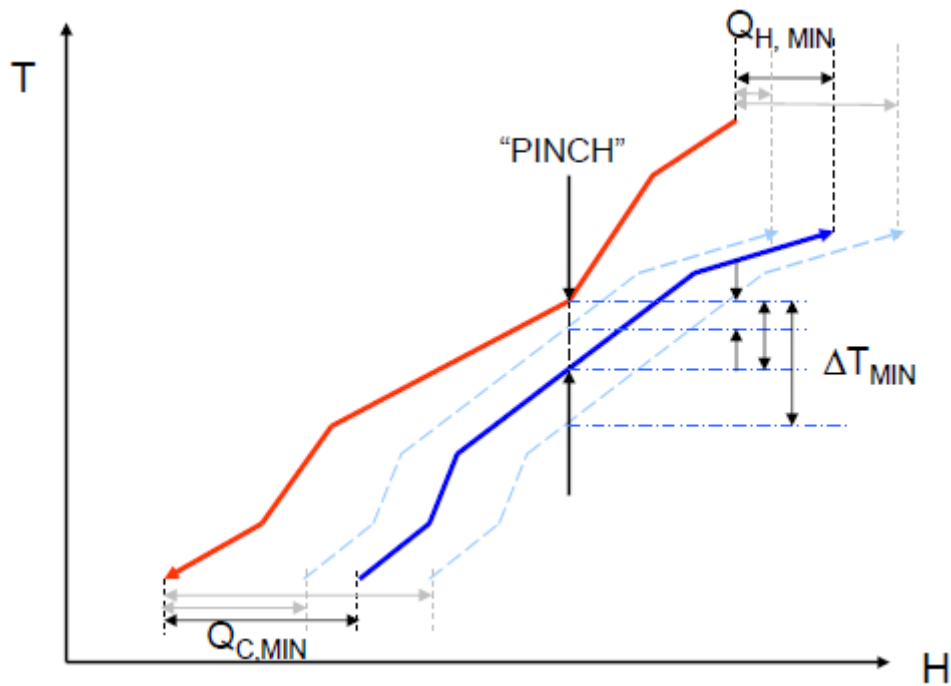


Figura A.2. Representación de curva compuesta fría y curva compuesta caliente[16].

El punto de mínima diferencia de temperaturas, se conoce como punto Pinch y divide el proceso en dos subsistemas termodinámicamente diferentes (arriba y abajo del Pinch). Cada subsistema está balanceado termodinámicamente con sus servicios respectivos. Arriba del Pinch, el proceso necesita calentamiento en términos netos, por lo tanto sólo se requerirán servicios de calentamiento ( $Q_{H, MIN}$ ). Abajo del Pinch, el proceso tiene exceso de calor en términos netos, por lo que necesita únicamente servicios de refrigeración ( $Q_{C, MIN}$ ).

Las elaboraciones gráficas no son los medios más convenientes para determinar las necesidades energéticas. Existe un enfoque numérico llamado "Tabla algoritmo Problema" (PTA) que permite obtener estos mismos parámetros. Para facilitar la comprensión del proceso se propone un ejemplo (Tabla A.1).

Nº Corriente	Tipo	$mC_p$	$T_{IN}$	$T_{OUT}$
1	Fría	2	20	135
2	Caliente	3	170	60
3	Fría	4	80	140
4	Caliente	1,5	150	30

Tabla A.1. Tabla de extracción térmica para ejemplo PTA

Utilizando los datos de la tabla A.1 las corrientes se muestran en una representación esquemática con una escala vertical de temperatura, en que los límites de los intervalos de temperatura están sobrepuestos (Figura A.3).

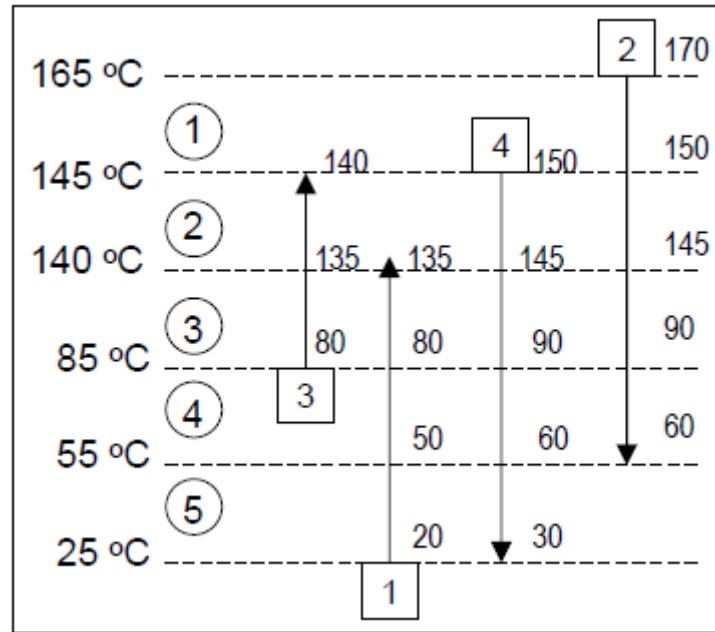


Figura A.3. Representación de las corrientes frías y calientes[16].

Los límites de los intervalos de temperatura son establecidos entre  $1/2 \Delta T_{\min}$  (5°C en el ejemplo) debajo de las temperaturas de las corrientes calientes y a  $1/2 \Delta T_{\min}$  por encima de las temperaturas de las corrientes frías. Estableciendo los intervalos de esta manera se asegura que el intercambio total de calor dentro de cualquier intervalo sea posible. Así, cada intervalo tendrá un exceso o un déficit neto de calor dictado por el balance de entalpía, pero nunca ambos (Figura A.4).

	Nº de intervalo(i)	$T_i - T_{i+1}$ (°C)	$\sum C_{p\text{fría}} - \sum C_{p\text{caliente}}$ (kW/°C)	$\Delta H_i$ (kW)	Exceso o Déficit
T1=165°C -----	1	20	-3	-60	Exceso
T2=145°C -----	2	5	-0,5	-2,5	Exceso
T3=140°C -----	3	55	1,5	82,5	Déficit
T4=85°C -----	4	30	-2,5	-75	Exceso
T5=55°C -----	5	30	0,5	15	Déficit
T6=25°C -----					

Figura A.4. Tabla exceso-Déficit de calor.

Conociendo las corrientes de cada intervalo los balances de entalpía según Ec.A.1

$$\Delta H_i = (T_i - T_{i+1}) * (\sum C_{pC} - \sum C_{pH})_i \quad (A.1)$$

Cualquier intervalo i es suficientemente caliente para suministrar calor al intervalo i+1. Así puede establecerse una cascada de calor, de un intervalo al siguiente (Figura A.5). El resultado neto de esta operación es la predicción de servicios mínimos, además de localizar la posición del Pinch que se sitúa en el intervalo de temperatura en el que el flujo de calor es cero.

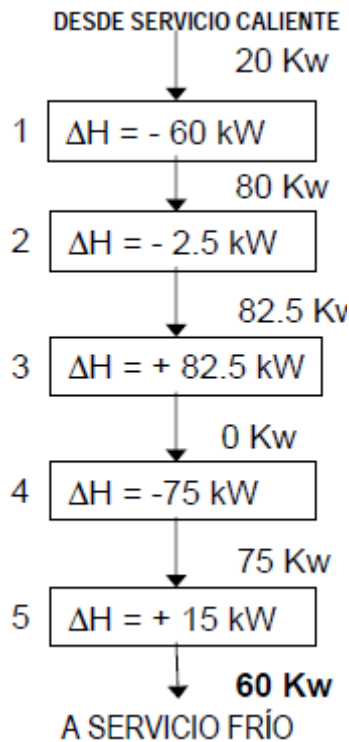


Figura A.5.Cascada de calor[16].

La representación del proceso con las curvas compuestas y la cascada de calor indican para un  $\Delta T_{\min}$  la cantidad de calor que debe ser suministrada o eliminada por los servicios, los cuales se supone que se colocan a las temperaturas extremas del proceso (la más alta para calentar y la más baja para enfriar). Sin embargo, si se desea hacer un análisis más refinado de los servicios auxiliares y definir cargas térmicas y temperaturas a niveles intermedios, se necesita representar el proceso de otra manera. Con este propósito se desarrolló una nueva herramienta, la Gran Curva Compuesta.

La Gran Curva Compuesta se construye a partir del balance de calor entre las corrientes del proceso en diferentes intervalos de temperatura (definidos por las temperaturas de las corrientes). Se considera, además, que el calor puede aprovecharse internamente al fluir en cascada de un intervalo con exceso de calor a otro con necesidad de calor a temperatura inferior. Hay que notar que el cálculo de los balances dentro de cada intervalo supone la transferencia de calor con un gradiente cero, es decir, el balance de calor no considera el gradiente de temperatura entre la fuente y el receptor. Para tomar en cuenta el gradiente de temperatura que debe existir entre las corrientes que ceden y absorben calor en el proceso, se modifica la posición relativa de las curvas compuestas, desplazando la posición de la curva compuesta fría hacia arriba sobre el eje de temperatura (incrementando en  $1/2 \Delta T_{\min}$  las temperaturas de todas las corrientes frías) y desplazando hacia abajo la curva caliente compuesta (disminuyendo en  $1/2 \Delta T_{\min}$  las temperaturas de todas las corrientes calientes), Figura A.6.

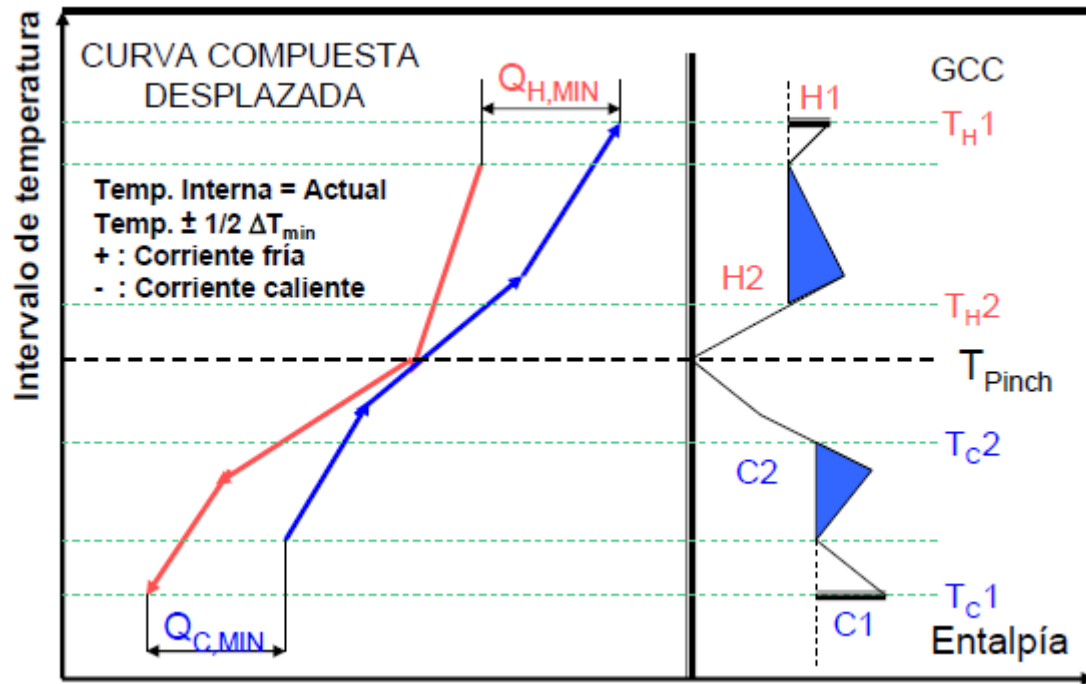


Figura A.6. Gran Curva Compuesta[16].

Una vez conocidos los requerimientos mínimos de calentamiento y enfriamiento, se determina el mínimo número de intercambiadores requerido. Como se mencionó anteriormente, la temperatura del Pinch descompone el problema en dos partes distintas. Arriba del Pinch, donde solo se tienen servicios auxiliares calientes y abajo del Pinch, donde solo hay servicios auxiliares fríos. En un diseño que cumpla con el requerimiento mínimo energético no se permite transferencia de calor a través del Pinch por lo que el mínimo número de intercambiadores es la suma de los intercambiadores tanto arriba como abajo del Pinch, por separado (Ec.A.2).

$$N_{min,MER} = [N_h + N_c + N_u - 1]_{AP} - [N_h + N_c + N_u - 1]_{BP} \quad (A.2)$$

Donde:

$N_h$  = Número de corrientes calientes.

$N_c$  = Número de corrientes frías.

$N_u$  = Número de corrientes de servicio.

AP=Arriba del Pinch.

Una vez estimados los requerimientos mínimos de enfriamiento y calentamiento y el número mínimo de intercambiadores, se puede diseñar la red de intercambiadores. Este diseño se lleva mejor a cabo utilizando el Método de diseño Pinch. La aplicación sistemática de este método permite el diseño de una buena red que cumple con los objetivos energéticos dentro de los límites prácticos. El método incorpora dos partes fundamentales:

- Reconoce la región del Pinch como la parte con más restricciones, por lo tanto empieza el diseño desde el Pinch y se va moviendo hacia afuera.
- Permite que el diseñador escoja entre varias opciones de acoplamiento.

El diseño de la red estudia que corriente caliente puede acoplarse con alguna corriente fría mediante la recuperación de calor. Cada acoplamiento lleva una corriente a una temperatura de salida. Ya que el Pinch divide el sistema de intercambio de calor en dos regiones térmicamente independientes, se debe diseñar una red para arriba del Pinch y otra abajo del Pinch. Cuando la recuperación de energía se ha maximizado, las necesidades térmicas que quedan se deben suministrar con servicios auxiliares. Existen unas reglas heurísticas que ayudan a determinar los acoplamientos posibles en el punto del Pinch (Ec. A.3, Ec. A.4, Ec.A.5 y Ec.A.6).

$$(mCp, caliente \geq mCp, frio)_{BP} \quad (A.3)$$

$$(mCp, caliente \leq mCp, frio)_{AP} \quad (A.4)$$

$$(n^{\circ} \text{ de corrientes caliente} \geq n^{\circ} \text{ de corrientes frías})_{BP} \quad (A.5)$$

$$(n^{\circ} \text{ de corrientes caliente} \leq n^{\circ} \text{ de corrientes frías})_{AP} \quad (A.6)$$

La representación gráfica de las corrientes y de los acoplamientos se llama “Diagrama de Red” (Figura A.7). En él, las corrientes calientes y las frías se representan con líneas horizontales. Las temperaturas de entrada y salida se indican a ambos lados. Los círculos representan los intercambiadores, los que no están interconectados serán los intercambiadores que usan servicios auxiliares fríos o calientes.

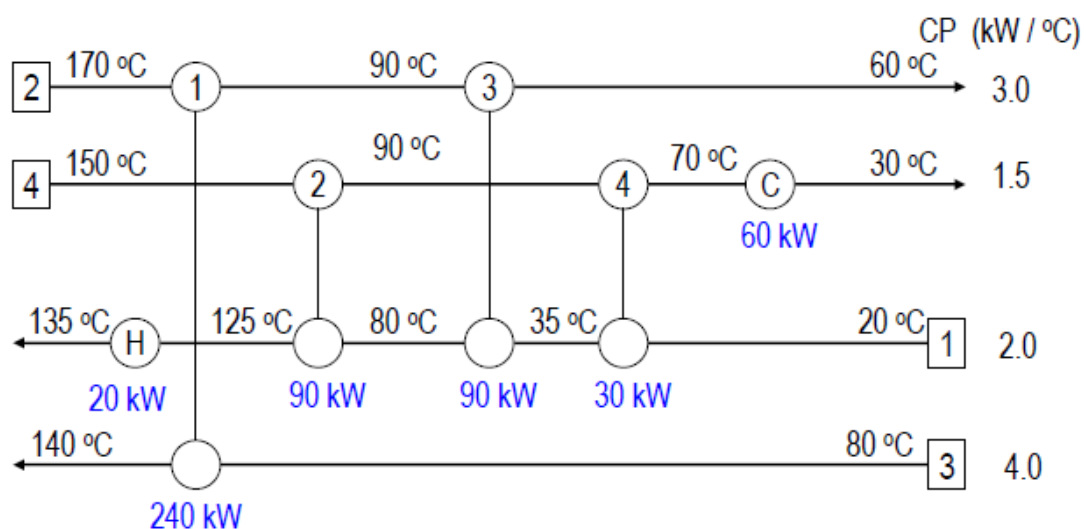


Figura A.7. Red de intercambiadores[16].